

# グラニューラー構造を有するCo基合金薄膜の軟磁気特性

著者	大沼 繁弘
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/55121">http://hdl.handle.net/10097/55121</a>



グラニューラー構造を有する Co 基合金薄膜  
の軟磁気特性

大 沼 繁 弘



①

## グラニューラー構造を有する Co 基合金薄膜 の軟磁気特性

大 沼 繁 弘



第1章 序論	1
1-1節 マイクロ磁気デバイスと磁心	1
1-1-1) マイクロ磁気デバイス	
1-1-2) 表皮効果	
1-1-3) 高周波帯での損失	
1-1-4) マイクロ磁気デバイスに必要な高周波磁気特性	
1-2節 高電気抵抗軟磁性薄膜	7
1-2-1) 金属系高周波軟磁性薄膜	
1-2-2) 金属/絶縁体多層膜	
1-2-3) 高電気抵抗を有する高周波軟磁性薄膜	
1-2-4) 従来のFe系高電気抵抗高周波軟磁性薄膜の問題点	
1-3節 Co系グラニューラー構造薄膜	13
1-3-1) Co基合金に着目した理由	
1-3-2) Co基合金グラニューラー構造軟磁性薄膜の優位性	
1-4節 本研究の目的	16
第2章 実験方法	20
2-1節 はじめに	20
2-2節 成膜方法および成膜装置	20
2-2-1) スパッタ法	
2-2-2) 反応性スパッタ法	
2-2-3) 本研究に用いたスパッタ成膜装置	
2-2-4) 成膜条件	
2-3節 物性測定	29
2-3-1) 分析法	
2-3-2) 薄膜組織および微細構造測定法	
2-3-3) 磁気特性および電気抵抗特性の測定法	
2-4節 熱処理方法	35
2-4-1) 回転磁界中熱処理(RFA)法	
2-4-2) 1方向磁界中熱処理(UFA)法	
第3章 Co-ME-(N or O)系グラニューラー薄膜の磁気特性と電気抵抗特性	
(ME=Al, Si, B, Ge, Sn)	39
3-1節 はじめに	39
3-2節 Co-ME-N系グラニューラー薄膜	41
3-2-1) Co-ME-N膜の飽和磁化と電気抵抗率	
3-2-2) Co-ME-N膜の保磁力	
3-3節 Co-ME-O系グラニューラー薄膜	46



3-3-1)	Co-ME-O膜の飽和磁化と電気抵抗率	
3-3-2)	Co-ME-O膜の保磁力	
3-4節	Co-ME-(O or N)膜の軟磁気特性についての考察	5 2
3-5節	小括	5 4
第4章	高電気抵抗軟磁性Co-Al-(N or O)系グラニューラー薄膜	5 6
4-1節	はじめに	5 6
4-2節	成膜条件と特性との関係	5 6
4-2-1)	成膜条件と組成との関係	
4-2-2)	飽和磁化と電気抵抗と成膜条件との関係	
4-2-3)	保磁力と成膜条件と関係	
4-3節	組成と特性との関係	6 3
4-3-1)	組成と電気抵抗	
4-3-2)	組成と磁気特性	
4-4節	高周波軟磁気特性	6 8
4-5節	構造と形態	7 1
4-6節	構造と特性との関係についての考察	8 4
4-6-1)	電気抵抗と微細構造の関係	
4-6-2)	磁気特性と構造との関係	
4-7節	小括	8 8
第5章	添加元素と熱処理の効果	9 1
5-1節	はじめに	9 1
5-2節	Co-Si-O膜の磁気特性に及ぼす添加元素の効果	9 1
5-3節	元素添加によるCo-Al-O膜の特性の向上	9 7
5-3-1)	H <sub>k</sub> を増加させる元素	
5-3-2)	B <sub>s</sub> を増加させる元素	
5-4節	Co-Al-(O or N)系膜の磁気特性に及ぼす熱処理効果	1 0 2
5-4-1)	H <sub>k</sub> , $\mu$ の熱処理による変化	
5-4-2)	Co-Al-O膜の熱的安定性	
5-5節	小括	1 1 4
第6章	考察	1 1 7
6-1節	グラニューラー構造、電気抵抗および高周波軟磁気特性の考察	1 1 7
6-1-1)	ME-O化合物の生成熱の効果	
6-1-2)	グラニューラー構造と磁化と電気抵抗との関係	
6-1-3)	グラニューラー構造と軟磁気特性との関係	
6-1-4)	Co-ME-(O or N)膜の透磁率の周波数特性 に対する考察	
6-2節	高周波磁気デバイス材料としての評価	1 3 7



6-2-1)	目標値と実験結果との比較	
6-2-2)	応用の観点からみた本研究膜の位置付け	
6-3節	小括	142
第7章	結 論	145
謝辞		147

### 1-1-1) マイクロ磁気デバイス

近年の電子機器の小型化、軽量化の流れはますます進むと知らないかのように進んでいる。この要求に応えるべく半導体技術や、集積化技術などによるモノリシックICやSMT（表面実装技術）、パッケージの進化などが飛躍的な進展を遂げてきた。その結果、電子デバイスが小型化にともなう高集積化の展開がなされてきて、その傾向は磁気デバイスにも及んできている。しかし、半導体デバイスでは早くからLSIやパワーICに代表されるように薄膜技術による集積化が図られ、(1)、小型化が進んできたのに対して、磁気デバイスの分野のマイクロ化への取り組みは遅れている。このことは、電子機器の小型化の妨げの一つになっている。

現在、小型化が急速に進んでいる電子機器には、例えば、1) 3mmビデオカメラ、ノートパソコンそして携帯電話等の情報通信機器、2) マイクロアクチュエータなどのマイクロマシン、3) 各種のセンサがある(2)。これらの機器には小型の電源が必要とされ、シリコン基板上に半導体ICチップと同様の形態にセット可能な薄膜状のマイクロトランスやインダクタなどの集積が必要になる。

実際、最近それに関する研究が盛んに行われるようになり、図1-1に示すような薄膜マイクロトランス(4)、薄膜インダクタ(6)、薄膜磁気ヘッド(8)などの試み(9,10)が報告されている。しかし、それらに使用されている磁性材料のほとんどが磁気ヘッド材料等の既存の金属系磁性材料からの転写である。従って、高周波損失のために、大きな高周波損失が問題になっている(11)。

現在のマイクロインダクタは、10MHzまでは従来の磁性材料で、一方GHz以上ではマイクロストリップラインをつづら折れやスパイラル形状にしたマイクロ波ICインダクタで対応している(12)ような状況で、数10 MHzから1GHz範囲に適した磁性材料はない。

### 1-1-2) 表皮効果



## 第1章 序 論

### 1-1節 マイクロ磁気デバイスと磁心

#### 1-1-1) マイクロ磁気デバイス

近年の電子機器の小型化、軽量化の流れは留まるところを知らないかのように進んでいる。この要求に応えるべく半導体技術や、集積化技術などによるモノリシックICやSMT（表面実装技術）、ハイブリッド集積化などが飛躍的な進展を遂げてきた。その結果、電子デバイスは小型化にともなう高周波化の展開がなされており、その傾向は磁気デバイスにも及んできている。しかし、半導体デバイスでは早くからLSIやパワーICに代表されるように薄膜技術による集積化が図られ(1, 2)、小型化に応じてきたのに対して、磁気デバイスの分野のマイクロ化への取り組みは遅れている。このことは、電子機器の小型化の妨げの一つになっている。

現在、小型化が急速に進んでいる電子機器には、例えば、1) 8mmビデオカメラ、ノートパソコンそして携帯電話等の情報通信機器、2) マイクロアクチュエータなどのマイクロマシン、3) 各種のセンサがある(3)。これらの機器には小型の電源が必要とされ、シリコン基板上に半導体ICチップと同様の形態にセット可能な薄膜状のマイクロトランスやインダクタなどの磁心が必要になる。

実際、最近それに関する研究が盛んに行われるようになり、図1-1に示すような薄膜マイクロトランス(4,5)、薄膜インダクタ(6,7)、薄膜磁気ヘッド(8)などの試み(9,10)が報告されている。しかし、それらに使用されている磁性材料のほとんどが磁気ヘッド材料等の既存の金属系軟磁性材料からの転用である。従って、渦電流損失のために、大きな高周波損失が問題になっている(11)。

現在のマイクロインダクタは、10MHzまでは従来の磁性材料で、一方GHz以上ではマイクロストリップラインをつづら折れやスパイラル形状にしたマイクロ波ICインダクタで対応している(12)ような状況で、数10 MHzから1GHz範囲に適した磁性材料はない。

#### 1-1-2) 表皮効果



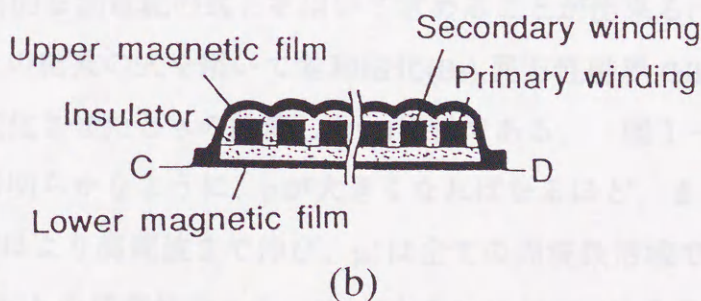
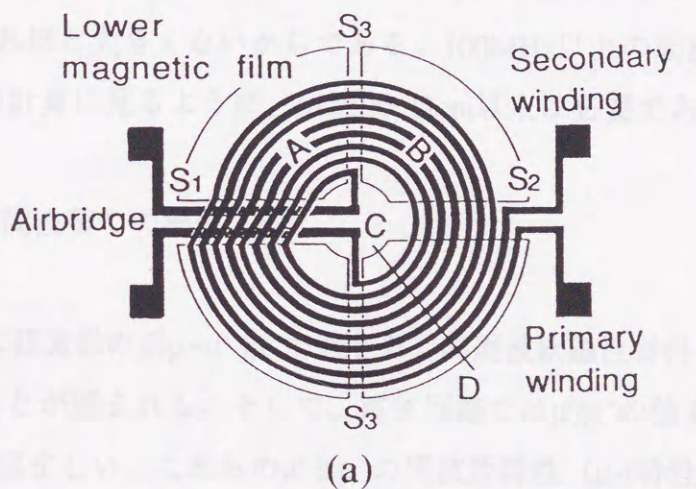
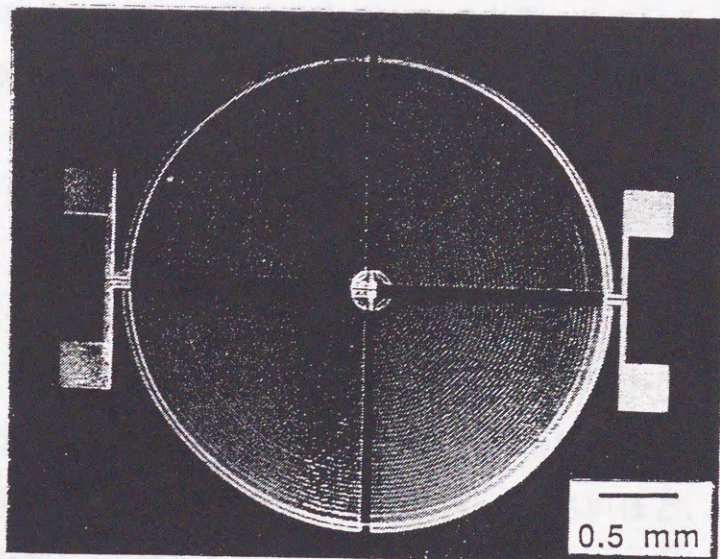


図1-1、マイクロトランスのSEM像とその模式図  
(a)平面図と(b)破断面の模式図



高周波用軟磁性材料の設計で、まず、第1に考えなければならないことは、高周波における磁性材料の表皮深さ、 $\delta$ である。電磁波は物質に入ると減衰するが、 $\delta$ はその電磁波の強さが約 $1/e$ ( $e=2.71828\dots$ )に弱まる距離として定義されている。 $\delta$ より厚い磁性体では、電磁波は充分中まで入らないので全体積当たりの透磁率は低下し、磁心特性は悪くなる。

$\delta$ は以下の式で示される(13, 14)。

$$\delta = (\rho / \pi \mu f)^{1/2}$$

ただし、 $\rho$ は電気抵抗率、 $\mu$ は透磁率、 $f$ は周波数である。

図1-2には、上式において透磁率と電気抵抗率をパラメーターとしたときの $\delta$ と周波数との関係を示す。電気抵抗率が50及び100  $\mu\Omega\text{cm}$ の結果はパーマロイとCo基アモルファス合金に対応する。図から明らかなように、 $\rho$ が小さいほど、また $f$ が高いほど、 $\delta$ は薄くなる。また同じ $\rho$ の値でも $\mu$ が大きいほど $\delta$ は薄くなる。 $f$ が1 GHz近傍になると、アモルファス合金でも、 $\delta$ は $\mu=200$ の場合で、約1  $\mu\text{m}$ になってしまう。これはアモルファス合金でも $\rho$ がそれほど大きくないからである。100 MHz以上の周波数帯域で、大きな $\mu$ を得るには、図の計算に見るように、 $\rho$ は500  $\mu\Omega\text{cm}$ 以上は必要である。

### 1-1-3) 高周波帯での損失

透磁率 $\mu$ は一般に複素数の形 $\mu = \mu' - j\mu''$ で表され、高周波軟磁性材料としては $\mu'$ が大きく、かつ $\mu''$ が小さいことが望まれる。そして、電気回路では $\mu'/\mu''$ の値を性能指数、 $Q$ とし、 $Q$ の大きな材料が望ましい。これらの $\mu'$ と $\mu''$ の周波数特性 ( $\mu$ - $f$ 特性) はLandau-Lifshitzの運動方程式と古典的な渦電流の式とを用いて求めることが出来る(15, 16, 17)。

図1-3は、その結果の式を用いて飽和磁化( $B_s$ ), 異方性磁界 ( $H_k$ ), 電気抵抗率( $\rho$ ), 膜厚( $t$ )をそれぞれ変化させたときの計算した $\mu$ - $f$ 特性である。図1-3(a)は、 $\rho$ と $t$ の依存性である。図から明らかなように、 $\rho$ が大きくなればなるほど、またその膜厚が薄くなればなるほど、 $\mu'$ はより高周波まで伸び、 $\mu''$ は全ての周波数帯域で低くなる。一方、図1-3(b)は $H_k$ と $B_s$ との依存性である。 $H_k$ が大きいほど、 $\mu'$ は小さくなるが、 $\mu'$ - $f$ 特性はフラットになる。これは自然共鳴周波数( $f_r$ )が高くなるからである。従って $\mu''$ も小さくなる。 $B_s$ は高ければ高いほど、 $\mu'$ も $\mu''$ も大きくなる。この結果、 $B_s$ を大きくするよりも $H_k$ を大きくすることのほうが $\mu''$ が小さく、 $\mu'$ - $f$ 特性のフラットな特性が得られる。



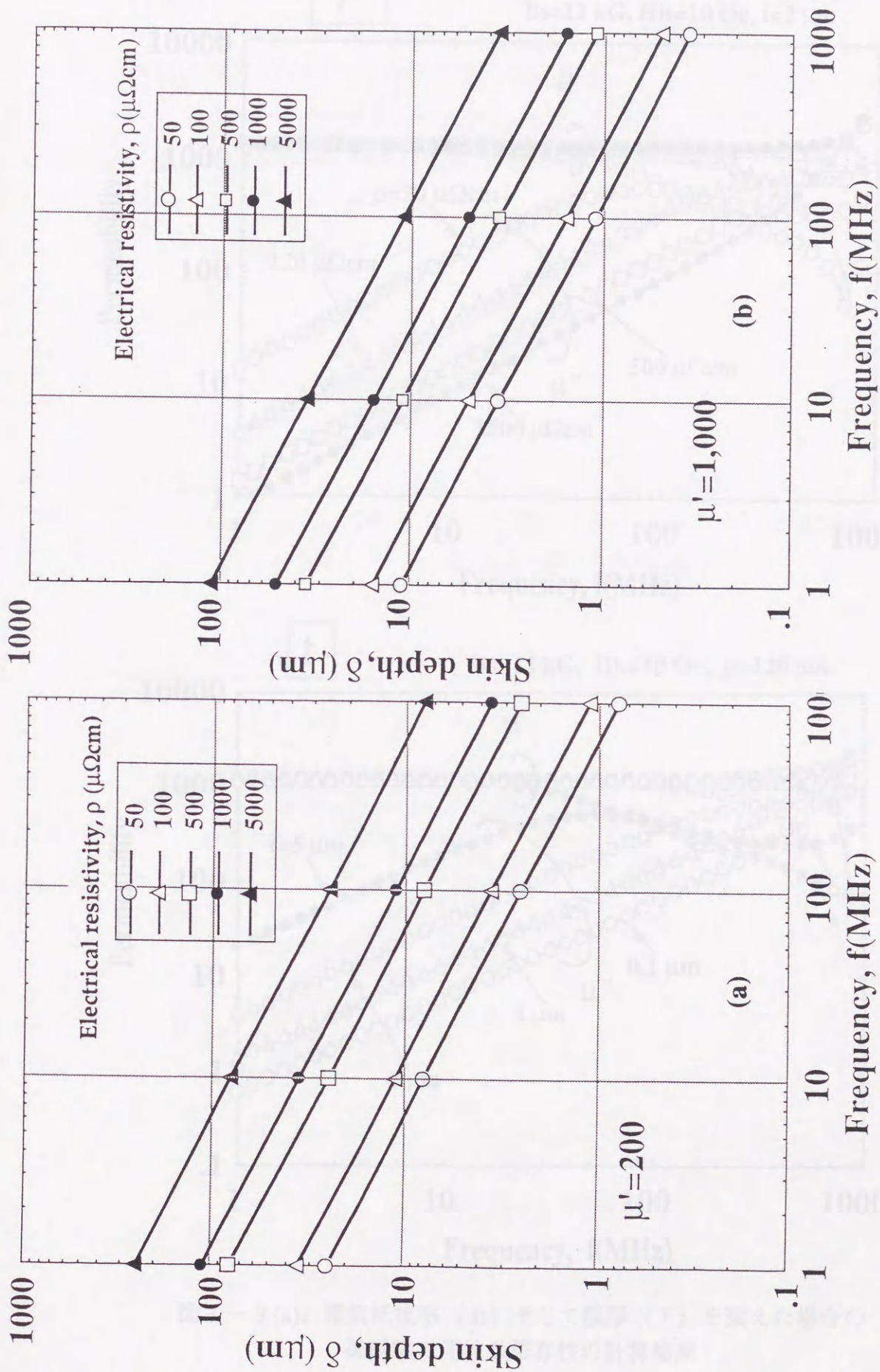


図1-2、透磁率 $\mu'$ の値を一定として {a)200, b)1000} 電気抵抗率 $\rho$ を  
変化させたときの表皮深さ $\delta$ の周波数 $f$ 依存性



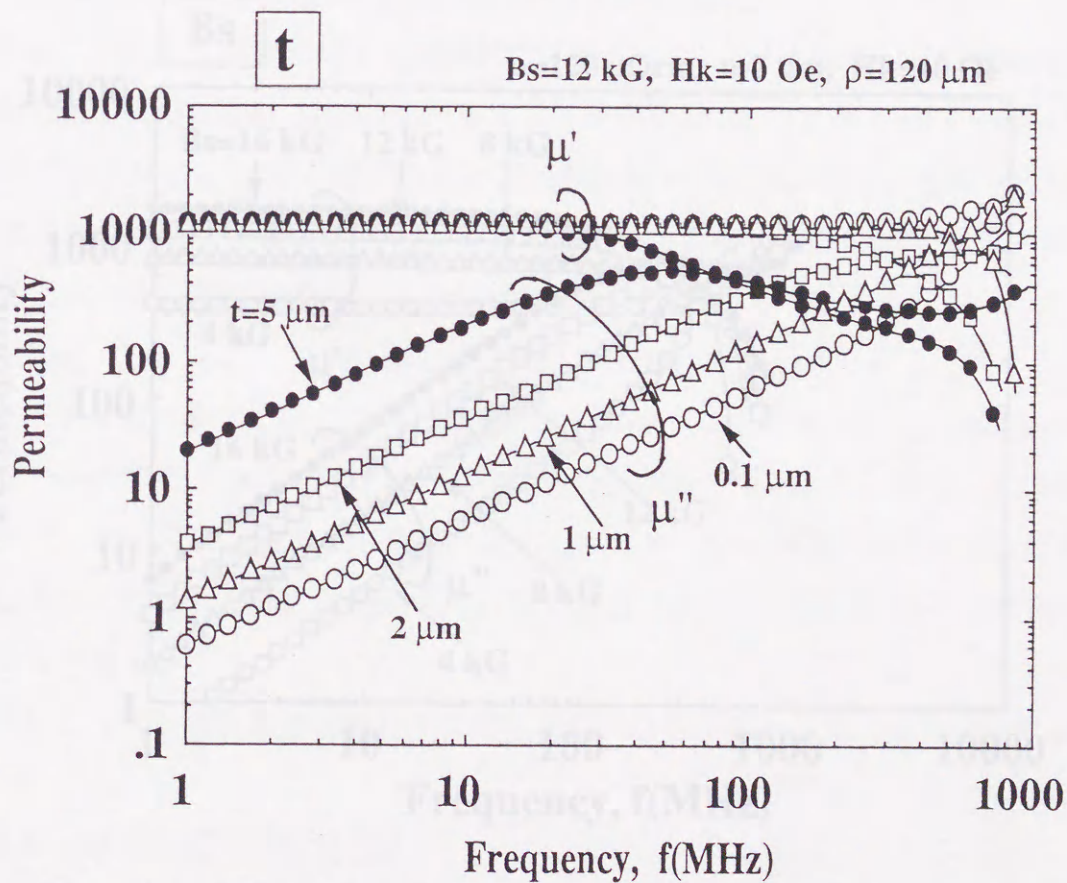
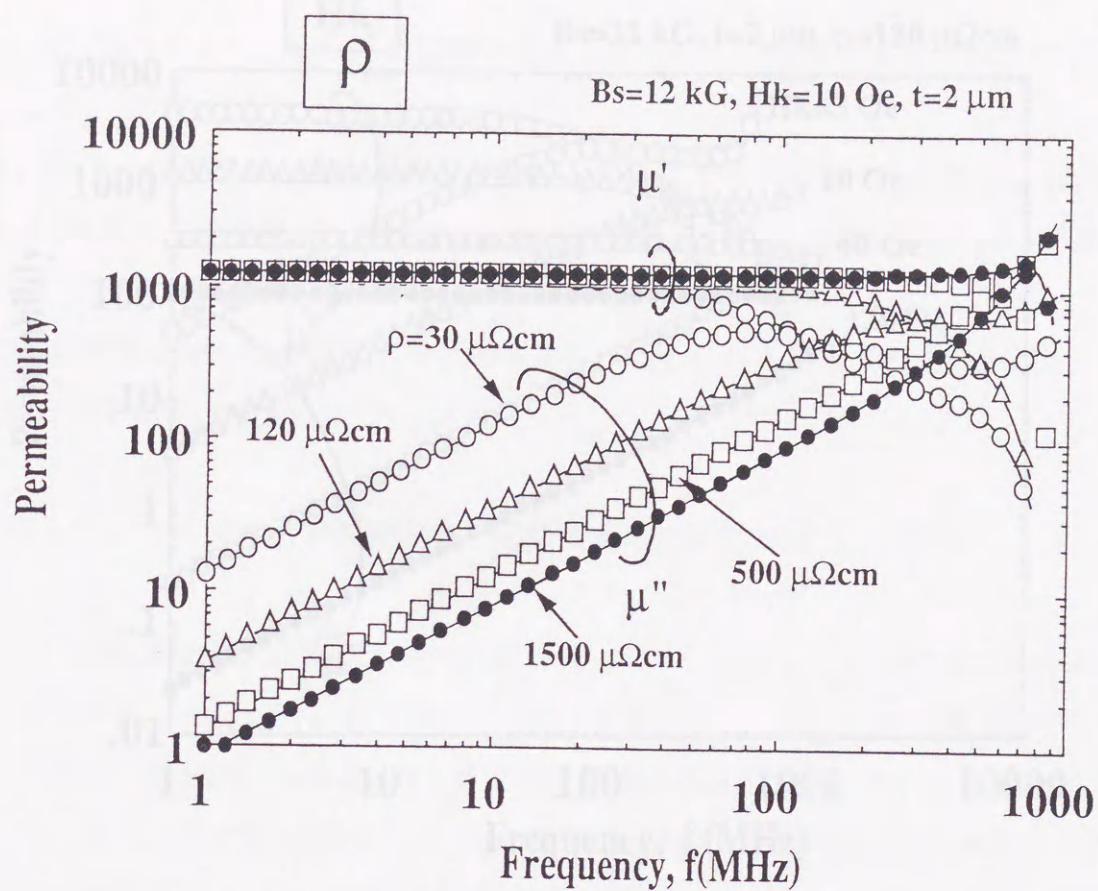


図 1-3(a)、電気抵抗率（上）そして膜厚（下）を変えた場合の透磁率の周波数依存性の計算結果



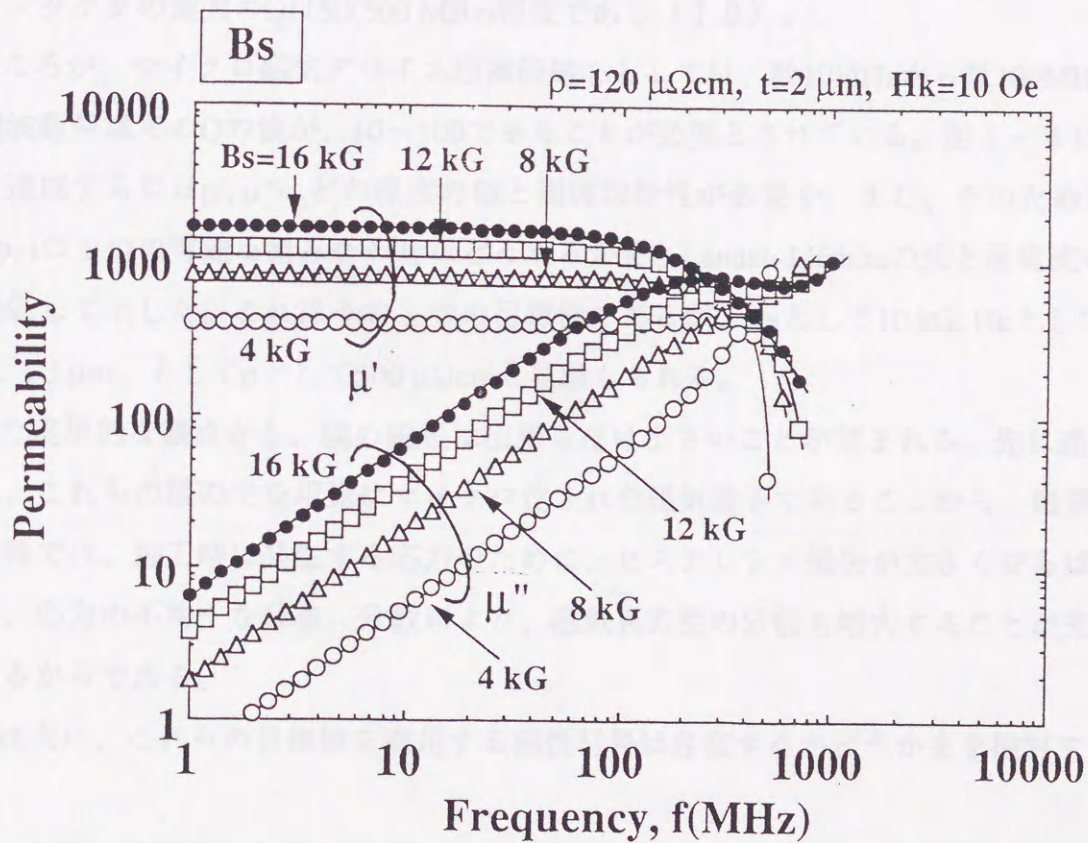
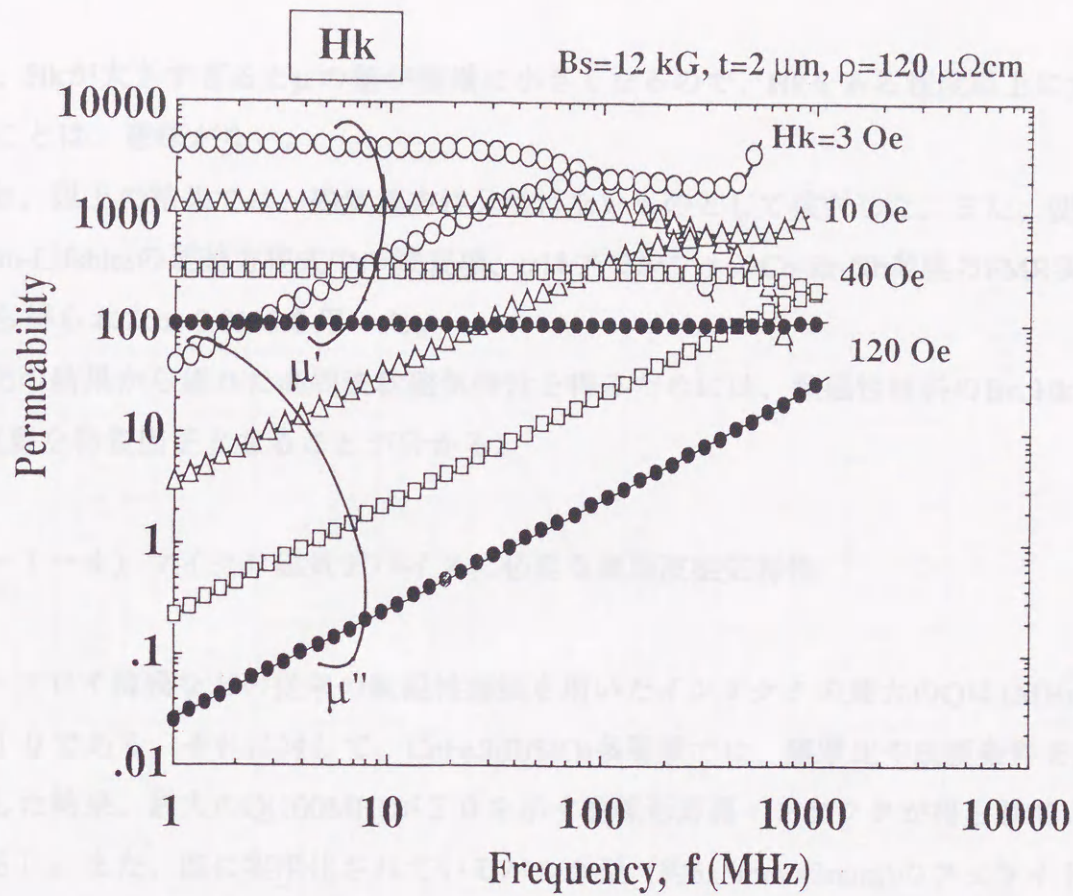


図 1-3 (b)、異方性磁界 (上) そして飽和磁化 (下) を変えた場合の透磁率の周波数依存性の計算結果



ただ、 $H_k$ が大きすぎると $\mu'$ の値が極端に小さくなるので、 $H_k$ をある程度以上に大きくすることは、意味がない。

なお、以上の結果では、磁気異方性分散はないものとして検討した。また、使用した Landau-Lifshitz の運動方程式中の減衰項、 $\alpha$  はアモルファス Co-Zr-Nb 薄膜の FMR 実験の結果から得られた  $\alpha=0.0139$  を用いた。

上記の結果から優れた高周波軟磁気特性を得るためには、軟磁性材料の  $B_s$ ,  $H_k$  そして  $\rho$  が重要な物質因子となることが分かる。

#### 1-1-4) マイクロ磁気デバイスに必要な高周波磁気特性

パーマロイ薄膜などの従来の軟磁性薄膜を用いたインダクタの最大の  $Q$  は 1MHz 付近で高々 10 である。それに対して、CoFeSiB/SiO<sub>2</sub> 多層膜では、膜厚比や成膜条件を詳細に検討した結果、最大の  $Q$  (100MHz) が 20 を示す巻線形薄膜インダクタが得られている

(18)。また、既に実用化されているバルク型 (約 5x5mm x 3mm) のフェライトチップインダクタの最大の  $Q$  は 50 (500 MHz) 程度である (19)。

ところが、マイクロ磁気デバイス用薄膜磁心としては、数 10MHz から数 100MHz 付近の周波数帯域での  $Q$  の値が、10~100 であることが必要とされている。図 1-4 には、それを達成するには  $\mu'$ ,  $\mu''$  はどの程度の値と周波数特性が必要か、また、そのためには  $B_s$ ,  $H_k$ ,  $\rho$ ,  $t$  の 1 つの可能な組み合わせはどうなるかを、Landau-Lifshitz の式と渦電流の式から評価して示した。これはその 1 つの目標値であるが、 $B_s$  として 10 kG,  $H_k$  として 80 Oe,  $t$  として 3  $\mu\text{m}$ 、そして  $\rho$  として 500  $\mu\Omega\text{cm}$  と見積もられる。

また実用的な観点から、膜の磁歪は出来るだけ小さいことが望まれる。先に述べたように、これらの膜の主な用途はマイクロ化された磁気素子であることから、磁歪が大きな材料では、加工時に発生する応力のために、ヒステシス損失が大きくなるばかりでなく、応力の不均一な分布、分散により、磁気異方性の分散も増大することが充分考えられるからである。

では次に、これらの目標値を満足する磁性材料は存在するかどうかを検討する。

#### 1-2 節 高電気抵抗軟磁性薄膜



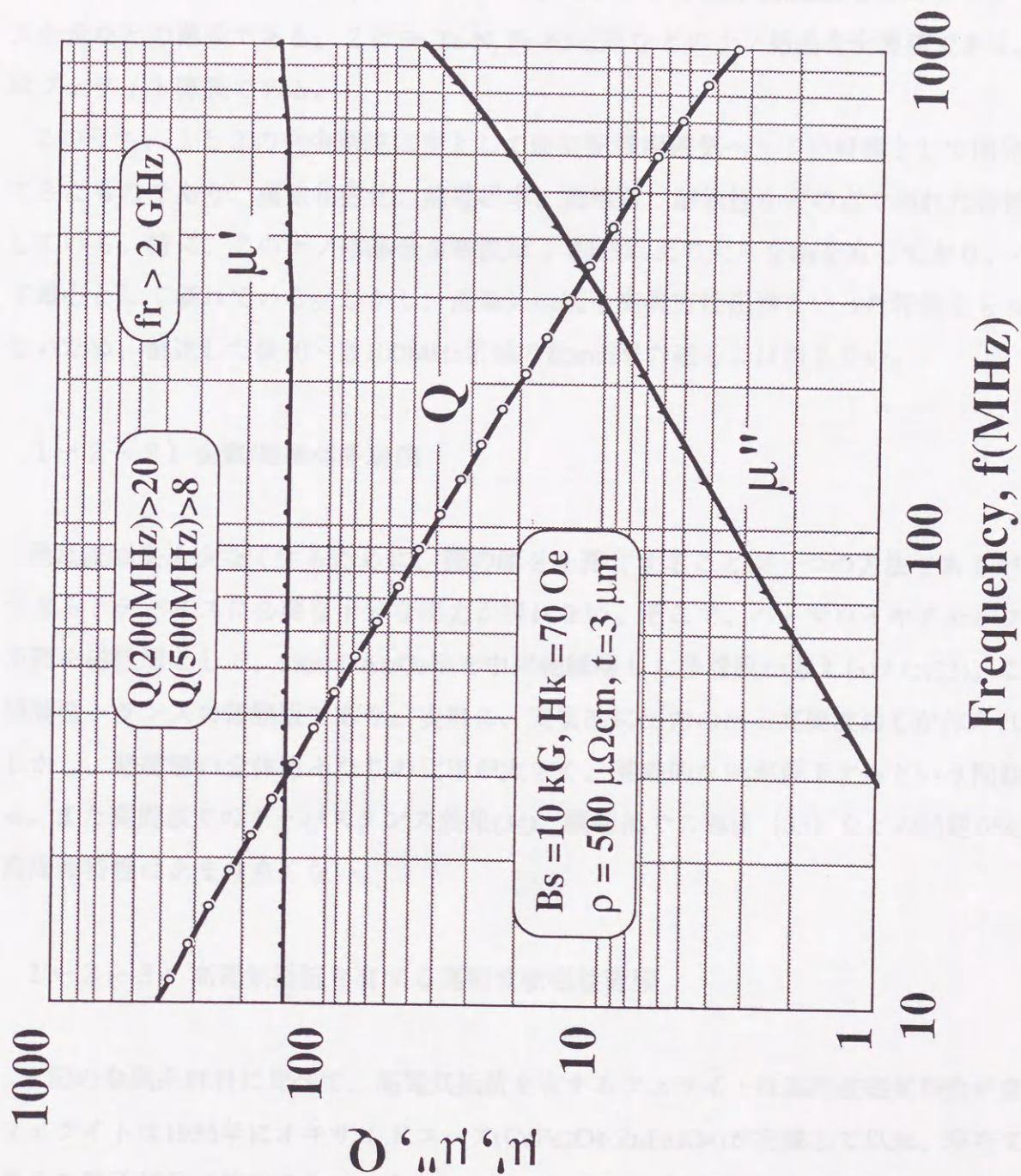


図1-4、本研究における高周波軟磁性材料の透磁率の周波数依存性の目標値とこれを達成するための必要な物性値



### 1-2-1) 金属系高周波軟磁性薄膜

従来の高周波軟磁性材料を表1-1に示す。これらは基本的に、3つに大別することが出来る。1は金属、合金系のパーマロイ、センダスト及びCoNbZrなどのアモルファス合金などの薄膜である。2はFe-Ta-N, Fe-Hf-C系などのナノ結晶合金薄膜である。3はフェライト薄膜である。

このうち、1と2の合金薄膜は主として磁気記録用磁気ヘッドの材料として開発されてきたものであり、高飽和磁化、高透磁率、低磁歪、耐候性などの点で優れた特性を有している。特に、2のナノ結晶合金薄膜は12kG以上の大きなBsを有しており、ヘッド磁心として優れている。しかし、高電気抵抗や高異方性磁界といった特性をもっていないため、前述した数10～数100MHz帯域の数mm厚の磁心には適さない。

### 1-2-2) 金属/絶縁体多層膜

渦電流損失を少なくするために、膜の厚さを薄くすることが一つの方法であるが、薄すぎるとデバイスに必要な十分な出力が得れない。そこで、パーマロイやアモルファス薄膜を磁性層として、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を中間絶縁層した多層膜が考えられた(33)。これは積層型トランスの薄膜版であり、実際に、実質的に出力の出る高周波磁心が作られた。しかし、絶縁層の全体積あたりの比率が大きく、実効的なBsが低下するという問題がある。また高周波でのキャパスタンス効果(34)、膜端部での導通(35)などの問題があり、高周波特性はあまり良くない。

### 1-2-3) 高電気抵抗を有する高周波軟磁性薄膜

上記の金属系材料に比べて、高電気抵抗を有するフェライトは高周波磁気特性が良い。フェライトは1936年にオキサイドコア(CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)が完成して以来、現在でも多くの電子部品に使用されている(31)。フェライトが高周波工学上の重要な物質として注目され始めたのは、第2次世界大戦中からであり、このときから、生産と研究とが大規模に進められるようになった。現在、一般に使用されている高周波用の軟磁性フェライトとしてはMn-Znフェライト(31)とNi-Znフェライト(31)との2種類のフェライトが知



表1-1、従来の軟磁性膜

G.	Composition	Bs(kG)	$\rho(\mu\Omega\text{cm})$	Hc(Oe)	$\mu$	Frequency	ref.
I	Fe-Ni	10	25	0.2	3000	(1MHz)	(20)
	Fe-Si-Al	11	90	0.2	2000	5MHz	(21)
	Co-Nb-Zr	10	120	0.2	3000	(10MHz)	(22)
	Co-Zr-Ta	14	110	2.5	(1000)		(23)
II	Fe-Hf-C	17	68	0.1	4300	(10MHz)	(24)
	Fe-Cu-Nb-Si-B (ribbon)	13.5	110	0.08	16000	(100kHz)	(25)
	" (film)				3000	(10MHz)	(26)
	Co-Fe-Si-B	16	60	0.4	1000	(10MHz)	(27)
	Fe-Ta-N	14-17	-	0.1	6000	(1MHz)	(28)
	Fe-Al-Nb-N-O	20	-	0.3	1000	(10MHz)	(29)
	Fe-Si-N	18	85	0.8	3500	(10MHz)	(30)
III	Mn-Zn ferrite	4.5	$7 \times 10^5$	0.25	2000	(10kHz)	(31)
	Ni-Zn ferrite (Fe based hetero structure films)	2.5	$1 \times 10^9$	10	20	(100MHz)	(//)

I、従来の軟磁性材料の薄膜化  
 II、高密度磁気記録用ヘッド材料として最近開発された膜  
 III、軟磁性フェライト材料



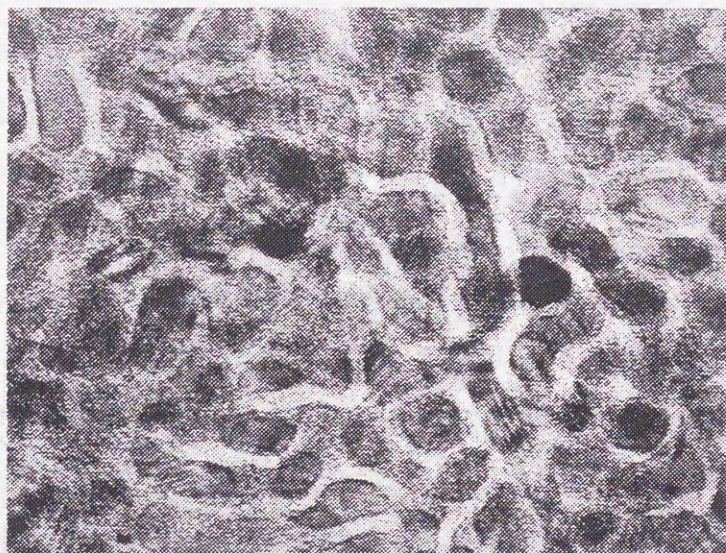
られている。Mn-Znフェライトは $\rho$ が小さく、透磁率は大きい、異常損失のため使用周波数帯域は高々10MHzである。一方、Ni-Znフェライトは $\rho$ が大きく、GHz帯でも使用されているが、その透磁率は高々20で、著しく小さい。また、フェライトは、飽和磁化の値が他の金属系軟磁性材料と比較して、 $1/3 \sim 1/4$ と著しく小さい。このことは高周波軟磁性材料の観点（図1-3）から見ると、フェライトの大きな欠点といえる。そして、何よりも従来のフェライト材料は焼結体で、バルクの形状のみしか得られなかった。そのため、薄膜状のフェライトの作製がこれまでにレーザーアブレーションやスパッタ法等の物理的手法やメッキ法などの化学的手法により、数多くの試みられてきた(36~38)。しかし、フェライトの構造の複雑さや酸素原子の配置の制御の困難さなどのために、得られる膜の保磁力の値は現在 $H_c=40 \sim 70$  Oeと大きく、かつ、 $B_s$ が益々小さくなるなどの問題も発生している。そのためバルクの値と同等の特性を示す軟磁性フェライト膜を得るためには、越えなければならない問題が山積しているのが現状である(39)。

フェライトを越える薄膜、すなわち、高飽和磁束密度と高電気抵抗率を同時に有する軟磁性膜として、最近、ヘテロアモルファスやグラニュー構造を有するFe基軟磁性膜が見出され、注目されている（図1-5）(40~45)。一般に、グラニュー合金とは図5に示すようなセラミックスのマトリックス中に粒径が10nm前後の金属の超微粒子が高密度に分布している形態の物質の総称であり、透過電子顕微鏡(TEM)観察において、粒子状の微細組織が観察されたことから、名付けられた。典型的なグラニュー合金では、金属超微粒子が孤立していることから、早くから電子の輸送現象の研究が行われてきた(46)。また磁性に関する分野の研究も古くからなされており(47)、その膜の形態から基礎の分野での単磁区微粒子(48)や超常磁性(49)の研究、そして応用面では、単磁区微粒子の高保磁力を利用した高密度磁気記録媒体(50)への試みなどがなされてきた。

軟磁性を示すFe系のグラニュー構造を有する膜が着目されている理由は、その形態から容易に推測される高電気抵抗とFe基合金であることに起因する大きな $B_s$ を有していることにある。確かに、得られる膜はフェライトの約3倍の10 kG以上の大きな $B_s$ と、フェライトほど大きくはないが、 $\sim 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ の大きな $\rho$ を有し、かつ $\mu'$ も10MHz以上で200以上の値を示す。以下には、このFe系グラニュー構造膜についてさらに詳しい考察を行う。



## Co-SiO<sub>2</sub> Alloy Film



0 10 (nm)

(a)

(b)

Magnetic films	Bs(kG)	$\rho(\mu\Omega\text{cm})$	Hk(Oe)	$\mu'$	文献
Fe <sub>44</sub> B <sub>20</sub> N <sub>6</sub>	(2 $\mu\text{B}/\text{atom}$ )	1000	-	-	(40)
Fe-BC	14.5	400	-	400(10MHz)	(41)
Co <sub>37</sub> Fe <sub>37</sub> B <sub>23</sub> F <sub>3</sub>	16.8	210	12.5	600(100MHz)	(42)
Fe-SiO <sub>2</sub>	15.7	285	83	200(500MHz)	(43)
Fe-Hf-O	12.0	800	-	1000(100MHz)	(44)
Co <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.3	450	-	300(10MHz)	(45)

図1-5、強磁性グラニューラー構造膜のTEM像(a)と従来の軟磁性グラニューラー、ヘテロアモルファス合金膜とその特性(b)



#### 1-2-4) 従来のFe系高電気抵抗高周波軟磁性薄膜の問題点

1-1節で述べたように、優れた高周波軟磁性膜を得るためには、高い $B_s$ ,  $H_k$ ,  $\rho$ とを合わせ持つことが必要である。そして1-2-3) ではFe基グラニューラー構造膜がその有力な候補であることを述べた。その最大の特徴は以下のような諸点にある。

- 1) 飽和磁束密度 $B_s$ がフェライトより大きいこと。これは金属磁性体Fe, Co, Niを主体にしているためである。
- 2) 電気抵抗 $\rho$ が金属、合金の磁性材料よりも大きいこと。これはセラミックスを第2相として含んでいるので電流の遮断が起きるからである。
- 3) 薄膜状に形成しやすいこと。
- 4) 磁気異方性が制御しやすいこと。これは、高周波での磁気損失、とくに、共鳴損失を小さくするのに有効である。

しかしながら、これまでに研究させているFe基グラニューラー構造軟磁性膜では、 $\rho$ を $1000 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の大きさにすると、透磁率の周波数特性は極端に悪くなる(44)。その原因はグラニューラー構造膜では電気抵抗が大きくなるということはグラニューラー構造を形成している磁性粒子がより微細になり、高電気抵抗の非磁性相の体積が大きくなるため、磁性粒子同士の相互作用が減り、膜全体が超常磁性的になるためと考えられる。そこで、出来るだけ大きな $\rho$ を有しながら磁性粒子の相互作用があり、膜全体が強磁性を保ち、かつ適度な大きさの $H_k$ を有するには、どのようなグラニューラー構造膜が可能かが次の課題と云える。

#### 1-3節 Co系グラニューラー構造薄膜

##### 1-3-1) Co基合金に着目した理由

1-2-4節で述べたように、高 $B_s$ , 高 $\rho$ の高周波軟磁性材料を得るためには、磁性粒子間に相互作用があるが、セラミックスである程度電気的に絶縁されているようなグラニューラー構造で、かつ、磁気異方性を有することが望ましい。

そこで、本研究ではCo基合金に着目した。その理由は以下の通りである。

- 1) Co基合金は、hcp構造の場合はその結晶磁気異方性のために、一方、固溶体合金



やアモルファス合金の場合には誘導磁気異方性のために、磁気異方性が制御しやすいと考えられる(55)。前に述べたように、適当な大きさの異方性磁界を示す膜を得るためには、面内に一軸の大きな異方性エネルギーを有する膜を得る必要がある。Co基合金は大きな誘導磁気異方性エネルギーを示すことが知られている(56, 57)。Co系膜でも軟磁性を示す膜が得られれば、誘導磁気異方性に起因する大きな異方性磁界を保持する軟磁性膜になる可能性が高い。

2) アモルファス相、結晶質相に関わらず、Co基合金の磁歪は小さい(58, 59)。このことはデバイス化、マイクロ化に伴う微細加工時に生じる歪みに伴う磁気特性の劣化を防ぐのに有利である。

3) CoのBsはFeのそれより若干小さいが、フェライトよりは十分に大きく、Co基軟磁性膜で17 kGを有する膜も見出されている(60)。

4) Co系はFe系に比べて、酸化物や窒化物をセラミックス相としたとき、それらとの化学的反応が小さく、従って、磁化の減少が小さく、Co粒子間の磁氣的相互作用は低下しにくいと思われる。

#### 1-3-2) Co基合金グラニューラー構造薄膜の優位性

以上述べたように、Co基合金はFe基合金に比べて優位な特徴がある。従って、Co合金を基にしたグラニューラー膜にも以下のような優位性が考えられる。

1) 金属超微粒子と、ネットワーク状の絶縁物の粒界から成り立っていることから、膜は本質的に電気抵抗が高く出来ると考えられる。

2) 高電気抵抗率は粒界に強く起因しているのに対して、Bsは磁性粒子の固有の性質であるから、双方の特性は個々に、かなりの範囲で独立に制御出来る可能性が高い。

3) ターゲットの合金組成や成膜条件を変化させれば、広い範囲で磁性粒子のサイズや物質、そして粒界の厚さと物質などのグラニューラー構造因子を変化させることが出来る。

4) 特に、磁性粒子のサイズとその構造および粒界物質とその厚みを系統的に制御できれば、グラニューラー構造膜特有の高電気抵抗を保持しつつ、磁性粒子間の磁氣的相互作用により軟磁性と高い飽和磁化を示す膜を合成することができる。

本研究は高周波軟磁気特性に大きな影響を及ぼす異方性磁界の大きさに着目し、反応



性スパッタ法によりCo基グラニューラー構造膜を作製し、優れた透磁率の高周波依存性を示す膜の探索合成を行った。

本研究は、近年の電子機器の小型化、高周波化に伴うマイクロ磁気デバイスに対応する磁気特性膜の開発を目的としている。このような磁気デバイスは数10μmから10μmで動作することが必要とされる。そのため、磁心も同じ高周波帯域で、優れた透磁率特性、すなわち、優れた透磁率の周波数依存性と低い損失とが求められる。それを実現するためには、大きな飽和磁化と電気抵抗と、そして適度に大きな異方性磁界を併せ持つ軟磁気材料が必要となる。

そこで、本研究では、グラニューラー構造膜の本来の大きな電気抵抗を活かしながらかつ、Co基合金の持つ大きな透磁率異方性と小さな飽和とに着目して、高周波軟磁気膜としてより実用的な材料の開発を行うために、以下の検討を行う。すなわち、

1) 組成の揃えなどの均一な膜を得るために、合金ターゲットを酸素や窒素などスパッタガスによる反応性スパッタ法で基本的な成膜方法として成膜する。

2) グラニューラー構造膜では、粒界と粒子との分離の状態が大きなポイントであると考えられることから、粒子と粒界物質の生成熱の大きさの違いに着目してターゲットの合金組成を決める。

3) ターゲットの合金組成比や反応性ガスの流量比などの成膜条件もまた、グラニューラー構造膜の形態に大きな影響を与えることが考えられることから、それらと特性との関係を系統的に調べる。

4) 上記の知見を基に、大きな飽和磁化と異方性Hkと小さな飽和磁化とHsとを保持する優れた高周波軟磁気膜を見出し、得られた膜の構造を調べ、構造と特性との関係を検討し、Co基膜における高周波特性の範囲について考察する。

5) 高周波軟磁気特性のさらなる向上と、膜に他の付加価値を付与することを目的として、数々の追加元素と成膜中熱処理を主とする熱処理の影響を調べる。

6) 1～5)の結果をいかに、グラニューラー構造を有するCo基高周波軟磁気膜の組成、特性そして構造について考察を行い、高周波軟磁気特性の最適を追究する。

上記の6項目の結果から、本研究では、優れた高周波軟磁気特性を示す膜を得るための指針を見出し、高周波帯域で低損失で、良好な透磁率の周波数依存性を示す薄膜材料を開発することを目的とする。



## 1-4節 本研究の目的

本研究は、近年の電子機器の小型化、高周波化に伴うマイクロ磁気デバイスに対応する軟磁性磁心の開発を目的としている。このような磁気デバイスは数10 MHzからGHzで動作することが必要とされる。そのため、磁心も同じ周波数帯域で、優れた軟磁気特性、すなわち、優れた透磁率の周波数依存性と低い損失とが求められる。それを実現するためには、大きな飽和磁化と電気抵抗と、そして適度に大きな異方性磁界を併せ持つ軟磁性材料が必要となる。

そこで、本研究では、グラニューラー構造膜の本来の大きな電気抵抗を活かしながら、かつ、Co基合金の持つ大きな誘導磁気異方性と小さな磁歪とに着目して、高周波軟磁性膜としてより実用的な材料の開発を行うために、以下の検討を行う。すなわち、

1) 組成の揺らぎのない均一な膜を得るために、合金ターゲットを酸素や窒素などスパッタガスによる反応性スパッタ法で基本的な成膜方法として成膜する。

2) グラニューラー構造膜では、粒界と粒子との分離の状態が大きなポイントであると考えられることから、粒子と粒界物質の生成熱の大きさの差に着目してターゲットの合金組成を決める。

3) ターゲットの合金組成比や反応性ガスの流量比などの成膜条件もまた、グラニューラー構造膜の形態に大きな影響を与えることが考えられることから、それらと特性との関係を系統的に調べる。

4) 上記の知見を基に、大きな値の $B_s$ ,  $\rho$ そして $H_k$ と小さな $H_c$ と $\lambda_s$ とを保持する優れた高周波軟磁性膜を見出す。得られた膜の構造を調べ、構造と諸特性との関係を検討し、Co基膜における高周波特性の起因について考察する。

5) 高周波軟磁気特性のさらなる向上と、膜に他の付加価値を付与することを目的として、数々の添加元素と磁場中熱処理を主とする熱処理の影響を調べる。

6) 1～5)の結果をもとに、グラニューラー構造を有するCo基高周波軟磁性膜の組成、特性そして構造について考察を行い、高周波軟磁気特性の原因を追究する。

上記の6項目の結果から、本研究では、優れた高周波軟磁気特性を示す膜を得るための指針を見出し、高周波帯域で低損失で、良好な透磁率の周波数依存性を示す薄膜材料を開発することを目的とする。



## 文献

- (1) K. Harada and T. Nabeshima: Proc. IEEE, 76, 355 (1988).
- (2) F.C. Lee: Proc. IEEE, 76, 377 (1988).
- (3) 松崎、山沢：電子材料（4月号）46(1994).
- (4) 大城 理、辻本浩章、白江公輔：日本応用磁気学会誌、12, 385 (1988).
- (5) K. Yamaguchi, S. Ohnuma, T. Imagawa, J. Toriu, H. Matsuki and K. Murakami: IEEE Trans. Magn., 29, 2232 (1994).
- (6) N. Saleh and A. H. Qureshi: Electronics Letters, 6, 850 (1970).
- (7) R. F. Soho: IEEE Trans. Magn., MAG-15, 1803 (1979).
- (8) H. Wakabayashi, I. Abe and H. Miyairi: IEEE Trans. Magn. MAG-18, 1140 (1982).
- (9) 白江公輔、荒井賢一、島田 寛 編集：' マイクロ磁気デバイスのすべて' 工業調査会発行、(1992)
- (10) 荒井賢一、山口正洋：日本応用磁気学会誌、17, 642 (1993).  
山口：電子材料、28, 34 (1994)
- (11) 白川、倉田、粕谷、三寺、鳥生、村上：電気学会マグネテックス研究会資料 MAG-92-14 (1992).
- (12) 例えば、中村、中村、小橋：テレビジョン、27, 609 (1973).
- (13) 太田：磁気工学の基礎 II、310（共立出版、1973）.
- (14) 近角：強磁性体の物理（下）315（裳華房、1984）.
- (15) 神保、綱島、内山：日本応用磁気学会誌、14, 289 (1990).
- (16) 細野、島田、沼沢、米田：東北大学科学計測研究所報告、39, 27 (1990).
- (17) 島田、沼沢、米田、細野：日本応用磁気学会誌、15, 327 (1991).
- (18) 白川、倉田、野瀬、三寺、中島、村上：電気学会マグネテックス研究会資料、MAG-93-265 (1993).
- (19) 松下電器産業カタログ、120 (1991).
- (20) V.B. Chapman, A.S. Marwaha and A.J. Collins: Thin Solid Film, 76, 77 (1981).
- (21) 高橋、成田、後藤、脇山：日本応用磁気学会誌、11, 299 (1987).
- (22) 島田、小島：第18回通研シンポジウム論文集、111 (1982).
- (23) 寺田、星、直江、山中：第6回応用磁気学会概要集、16aA-3 (1982).
- (24) 長谷川、斉藤：電子情報通信学会技術研究報告、MR89-12 (1989).



- (25) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys. 64, 6044 (1988).
- (26) N. Kataoka, T. Shima and H. Fujimori: J. Appl. Phys., 70, 6238 (1991).
- (27) F.W.A. Dirne and M. Drauha: IEEE Trans. Mag., 24, 1862 (1988).
- (28) 名古、榊間、井原: 日本応用磁気学会誌、15, 365 (1991).
- (29) K. Katori, K. Hayashi, H. Ohmori, M. Hayakawa: IEEE Trans. on Mag., 26, 1497 (1990).
- (30) 矢野、大沼、松本、藤森、増本: 日本応用磁気学会誌、15, 357 (1991).
- (31) 日本電子材料工業会フェライト技術委員会資料.
- (32) A. Materne, H. Moriceau, B. Blanchard and J. Florestan: IEEE Trans. Magn., 24, 1752 (1988).
- (33) J. P. Lazzari and I. Malnick: IEEE Trans. Magn. MAG-7, 146 (1971).
- (34) 光岡、成重、高木、花園、川上: 電子情報通信学会誌、J68-c, 468 (1985).
- (35) 田邊、大路: 電気学会マグネテックス研究会資料、MAG-93-116, (1993).
- (36) 伊東、山口、中: 窯業協会誌、95, 50 (1987).
- (37) 堀、伊東、阿部、玉浦: 日本応用磁気学会誌、15, 339 (1991).
- (38) 藤井、鳥井、青木: 日本応用磁気学会誌、12, 339 (1988).
- (39) T.A. Dooling and D.C. Cook: J. Appl. Phys., 69, 5355 (1991).
- (40) H. Karamon, T. Masumoto and Y. Makino: J. Appl. Phys., 57, 3527 (1985).
- (41) H. Karamon: J. Appl. Phys., 63, 4306 (1988).
- (42) 菅原、松本、藤森、増本: 日本応用磁気学会誌、16, 247 (1992).
- (43) 古川、大沼、松本、藤森、増本: 日本応用磁気学会誌、18, 271 (1992).
- (44) 牧野、早川: 日本金属学会誌、57, 1301 (1993).
- (45) H. Matsuyama, H. Eguchi, and H. Karamon: J. Appl. Phys., 67, 5123 (1990).
- (46) P. Sheng, B. Abeles and Y. Arie: Phys. Rev. Lett., 31, 44 (1973).  
     B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts and Y. Arie: Advance in Phys. 24, 407 (1975).  
     B. Abeles, H. C. Pinch, and J. I. Gittleman: Phys. Rev. Lett. 35, 247 (1975).
- (47) Y. Goldstein and J. I. Gittleman, Solid State Commun., 9, 1197 (1971).
- (48) C. L. Chien, S. H. Liou and Gang Xiao: J of Magn. Magn. Materials, 54, 759 (1986).
- (49) J. I. Gittleman, Y. Goldstein and S. Bozowski: Phys. Rev., 9, 3891 (1974).
- (50) G. Xiao, S.H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor and C.L. Chien: Phys. Rev. B, 34, 7573



(1986).

(5 1) T. K. Kim and M. Takahashi: Appl. Phys. Lett., 20, 492 (1972).

(5 2) Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono and M. Hanazono: J. Appl. Phys., 70, 5977 (1991).

(5 3) 莊司、高橋、国井、高橋、脇山：日本応用磁気学会誌、17, 323 (1992).

(5 4) 近角：強磁性体の物理(下)、1 (裳華房、1984).

(5 5) 細野、島田：日本応用磁気学会誌、15、299 (1991).

(5 6) H. Fujimori, H. Morita, Y. Obi and S. Ohta: "Amorphous Magnetism II" 393 (eds. R. A. Levy and R. Hasgawa, Plenum Press, New York, 1977).

(5 7) H. Fujimori and T. Masumoto: Trans. JIM, 7, 175 (1976).

(5 8) H. J. McSkimin: J. Appl. Phys., 26, 406 (1955).

(5 9) H. Fujimori, M. Kikuchi, Y. Obi and T. Masumoto: Sci. Repts. ep. Inst. Thoku Univ. A-26, 36 (1976).

(6 0) 大沢、岩崎、明石：電子情報通信学会技術研究報告、MR93-18, 1 (1993).



## 第2章 実験方法

### 2-1節 はじめに

従来、グラニュー構造を有する合金膜は真空蒸着(1)、各種のスパッタ(2)およびメカニカルアロイング法(3)などにより、作製されてきた。これらの作製方法の中で、スパッタリング法は他の方法に比較して、様々な合金組成や広い濃度範囲でグラニュー構造膜を合成するのに適していると考えられる。

本研究では、グラニュー構造膜を有する高電気抵抗Co基軟磁性膜を作製するための成膜方法としてスパッタ法を採用した。

### 2-2節 成膜方法および成膜装置

#### 2-2-1) スパッタ法

一般に、低ガス圧雰囲気中で電場をかけると、中のガスは電離してイオン化する。このガスイオンが固体ターゲットに照射されると、ターゲット表面の構成原子または分子と弾性もしくは非弾性衝突する。スパッタリングとは、このときにターゲット表面から原子や分子がはじきとばされる現象をいう(4)。この現象を利用した成膜方法を、スパッタ(蒸着)法というが、その主な特徴としては、

- 1) セラミックス等の真空蒸着では出来ない物質や高融点物質の成膜が可能である。
- 2) 蒸気圧の著しく異なる元素からなる物質でもほぼ組成比どおりに成膜できる。
- 3) 膜の付着強度が大きい、などである。

スパッタ法は、その装置の違いから、直流二極スパッタ、直流三極スパッタ、高周波スパッタ、対向ターゲット型スパッタ、マグネトロン型スパッタおよびイオンビームスパッタ法等に分類することができ、いずれの方式でもグラニュー合金膜を作製することができる。なお、これらの方式についての説明は、本論文の目的ではないので、ここでは触れないこととし、数々の教科書に記載されているので、それを委ねる(5)。

次に、本研究で採用した成膜方法の反応性スパッタリング法を中心に実験方法の詳細について述べる。



## 2-2-2) 反応性スパッタ法(6)

従来、スパッタ法によるグラニューラー構造膜のほとんどは金属ターゲットの表面にセラミックスの小さなチップを貼り付けた複合ターゲットを用いて作製されてきた(図2-1)。複合ターゲット法の最大の特長は図に示すように、母合金のターゲット上のチップの組成や面積比を変化させるだけで、膜の組成系や組成比を任意に、かつ容易に制御することが出来ることである。しかし、チップのサイズやその配置の仕方、そしてターゲットと基板との距離やスパッタガス圧を十分に考慮しないと、組成斑のある膜が得られてしまう。また、たとえ、各膜は組成斑のない膜になったとしても、スパッタ成膜に伴うチップの面積の減少や母合金ターゲットの消耗に伴うターゲット表面のこぼこ等により、成膜初期の膜と成膜後期の膜とでは、得られる膜の組成が変化する場合が多い。

本研究で検討した膜のほとんどは、合金ターゲットを( $\text{Ar}+\text{N}_2$  または  $\text{O}_2$ )ガスのプラズマ中で成膜する、いわゆる”反応性スパッタ法”により作製した。また、採用した成膜装置は、スパッタ成膜法中で最も成膜速度が速いRFマグネトロン、スパッタ装置(7)である(図2-2)。

初めに用いたRFマグネトロンスパッタ装置を紹介する。RFマグネトロンスパッタ法とは、プラズマ発生の電源に高周波の交流(RF)電源(通常13.56MHz)を用い、かつプラズマ収束用に磁場を用いているスパッタ成膜方法の総称である。マグネトロンスパッタ法を採用した理由は3つある。第1は速い成膜速度で成膜出来ること、第2は比較的低い基板温度で成膜出来ること、そして第3は低ガス圧でも成膜出来ることである。これらのメリットはいずれもターゲット(陰極)近傍におけるマグネットによる電子の高濃度化(プラズマの濃縮化)に起因している。またRF電源を採用した理由は、直流電源ではプラズマ発生の困難なセラミックスなどの非電導物質をターゲットに用いても安定してプラズマを発生させることが出来るからである。

これまでに、いろいろのタイプのマグネトロンスパッタ装置が提案されている(7)。その中で、本研究に使用した装置は図2-2に示したプレナーマグネトロンと呼ばれる型である。実際には陰極の中心とそれを囲む円周上にマグネットが設置されており、磁場は陰極上に図に示すようにトンネルを作り、放電プラズマはこのトンネル周辺に拘束される。本方式は、現在、最も信頼性が高く、簡便で、多く用いられている方式のもので



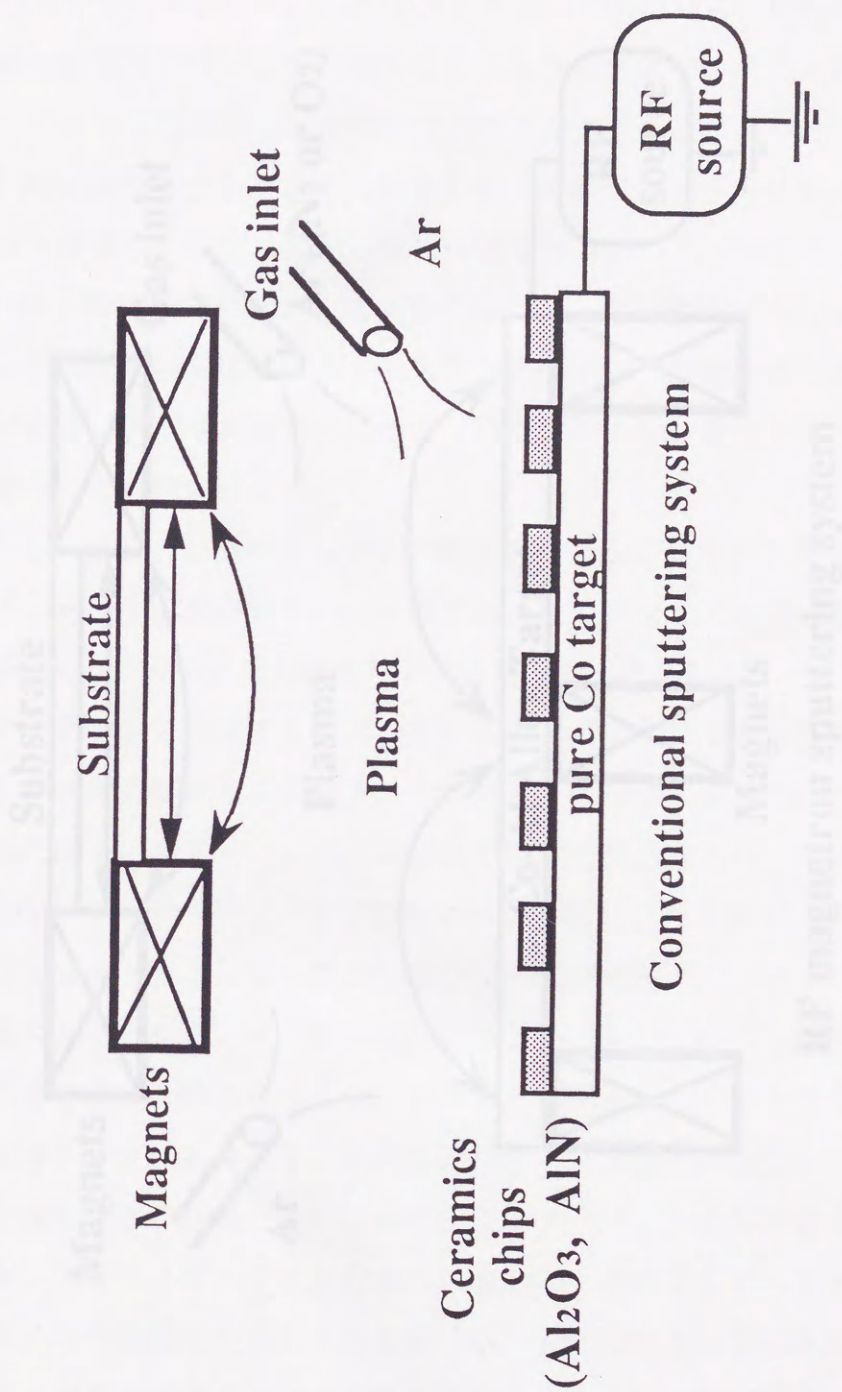


図2-1、複合ターゲットを用いた成膜方法の概略図。



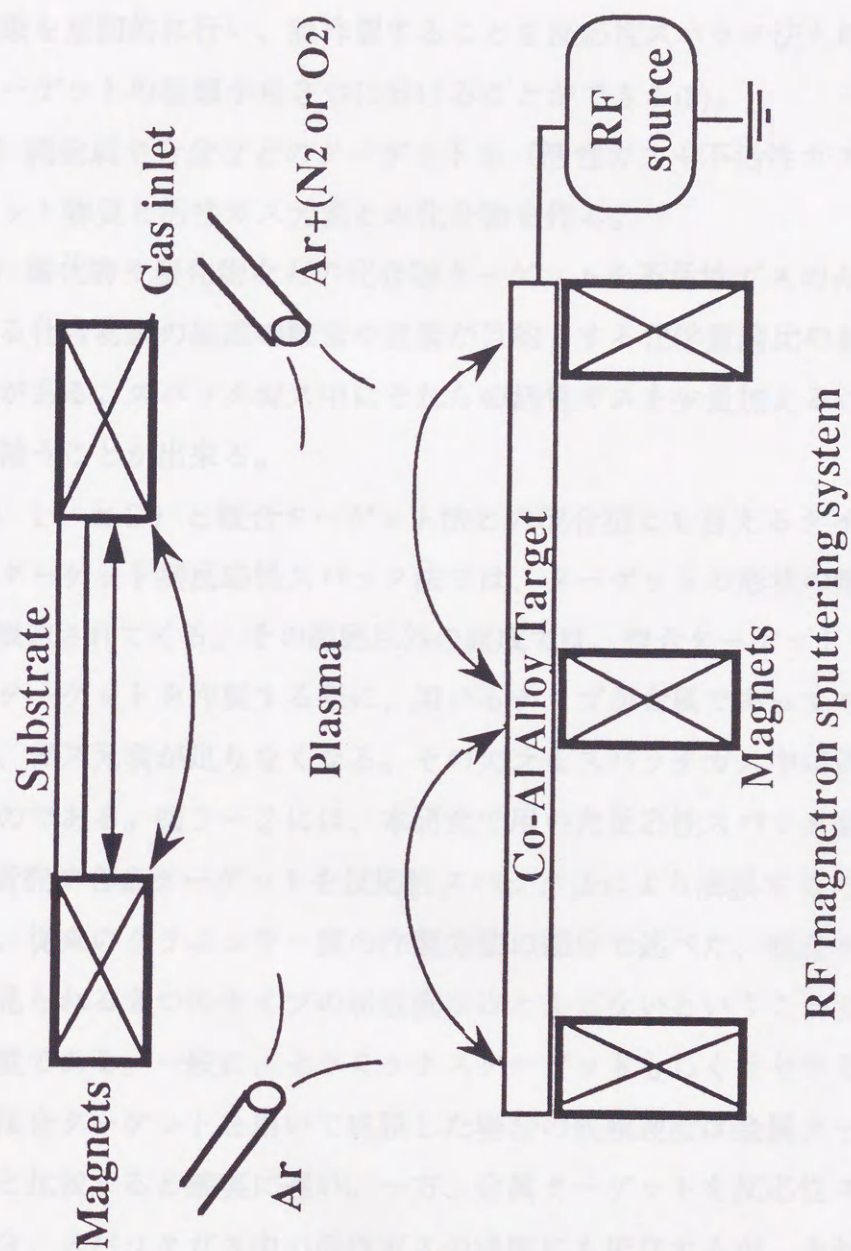


図2-2、マグネトロンスパッタ装置を用いた反応性スパッタ法の概略図。



ある (7)。

次に反応性スパッタ法について述べる。通常、スパッタ成膜する場合のスパッタガスとしてはArで代表される不活性ガスを用いる。そのため、得られる膜の組成はターゲットの組成とあまり変わらない。これに対して、スパッタガス中に酸素や窒素などの活性ガスが入っている場合には、ターゲット元素と活性ガスとの化合物膜が形成される。この現象を意図的に行い、膜作製することを反応性スパッタ法と呼ぶ。反応性スパッタ法はターゲットの種類から3つに分けることができる(8)。

1) 純金属や合金などのターゲットを(活性ガス+不活性ガス)中でスパッタし、ターゲット物質と活性ガス元素との化合物を作る。

2) 酸化物や窒化物などの化合物ターゲットを不活性ガスのみでスパッタすると、得られる化合物膜の組成の酸素や窒素が目的とする化学量論比の組成より足りなくなる可能性がある。スパッタガス中にそれらの活性ガスを少量加えることにより、成膜中にそれを補うことが出来る。

3) 1)と2)と複合ターゲット法との混合型とも言えるタイプである。すなわち、合金ターゲット型反応性スパッタ法では、ターゲットの形状の形成のためにその合金組成は限定されてくる。その範囲以外の組成では、複合ターゲットを用いられない。複合ターゲットを作製する際に、用いるチップが金属であっても、セラミックスであっても、ガス元素が足りなくなる。その欠乏をスパッタガス中に活性ガス元素を添加して補うのである。図2-2には、本研究で用いた反応性スパッタ装置の模式図を示す。

本研究で合金ターゲットを反応性スパッタ法により成膜する方法を採用した理由の第一は、従来のグラニュー膜の作製方法の部分で述べた、複合ターゲット法で作製した膜に見られる2つのタイプの組成斑はほとんどないということである。第2の理由は成膜速度である。一般に、セラミックスターゲットもしくはセラミックスチップを貼り付けた複合ターゲットを用いて成膜した場合の成膜速度は金属ターゲットをスパッタした場合と比較すると確実に遅い。一方、金属ターゲットを反応性スパッタ法により成膜する場合、スパッタガス中の活性ガスの濃度にも依存するが、それが低い場合には、不活性ガスのみで成膜した成膜速度と同じか、それに勝る場合もある。第3の理由は膜中の活性ガス元素濃度の精密制御が出来ることである。通常、複合ターゲット法で成膜する場合は膜中の活性ガス元素濃度のみを個別に制御することが困難である。反応性スパッタ法では、機械的に不活性ガスと活性ガスとの混合比を変えるだけで膜中のガス元素濃



度を変化させることが出来る。具体的にはマスフローコントローラーの精度が高ければ高いほど、細かく制御することが出来ることになる。第4の理由は成膜中のセルフアニール効果(9)により成膜中に膜が構造緩和され、磁気特性を向上させることが期待出来る。これは成膜中に化合物が生成される場合には通常、生成熱を発生し、その熱が基板上の膜を堆積中にアニールする効果である。

ただし、合金ターゲットを反応性スパッタ法により成膜する方法にも、いくつかの問題点がある。最も大きなものは前述のターゲット組成である。すなわち、ある組成の合金は脆性が高く、ターゲット形状に成形する際に破壊してしまうものがある。今回の実験でも一部の組成の合金はターゲットの形状に成形することが出来ず、例外的に複合ターゲット法により成膜したものもある。

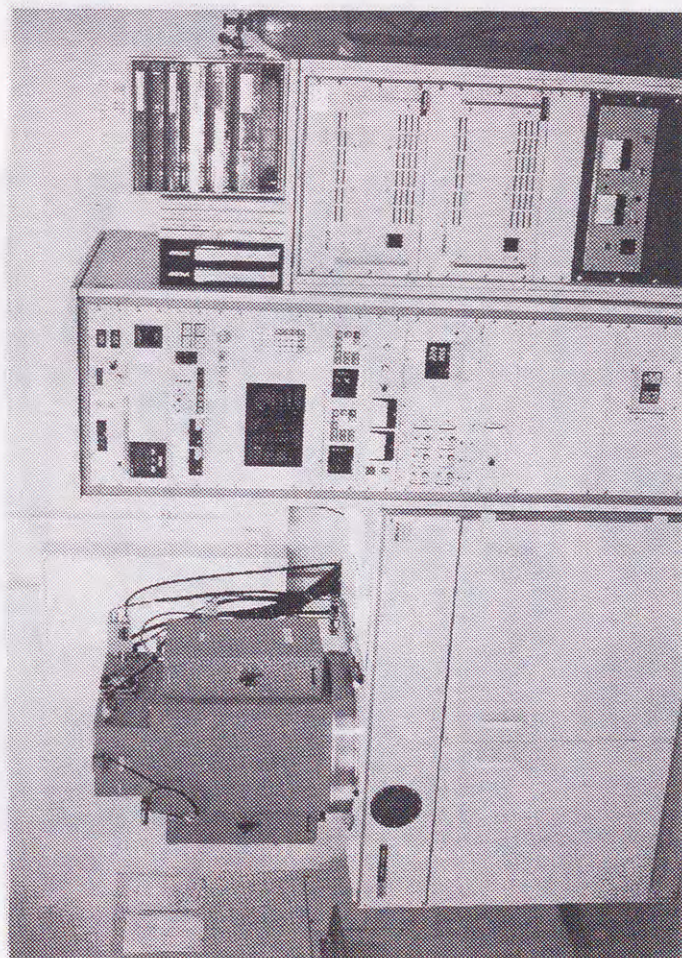
### 2-2-3) 本研究に用いたスパッタ成膜装置

図2-3aには成膜に用いたスパッタ装置の外観図を示す。用いた装置は基本的には3元同時に成膜出来るように3つのターゲットと電源が独立に配置されており、図2-3bに示すように排気から種々のプログラム成膜まで全てコンピュータ制御で出来るようなシステムになっている(アネルバ特530H)。

本研究のために改良した点としては、まず、第一に排気用の主ポンプに、大きな排気能力を有するクライオポンプを用いたことである(図2-4a)。これを用いることにより、最高到達真空度を $1 \times 10^{-7}$  Torrまで上げることが出来、かつ、ターボ分子ポンプやオイル拡散ポンプでは排気しにくいOH基ガスを出来るだけ取り除くことが出来るように努力した。第2は図2-4b)に示すような高性能マスフローコントローラーを用いて、所望の混合比のガスに出来るだけ速く、かつ正確にガスのコントロールが出来るようにした。第3はターゲットからスパッタされ飛び出した原子もしくは分子が、他のターゲットを主とする周りの部分を汚さないように、ターゲットにはそれらの粒子が飛び出さないようなスカートをはかせるとともに、回転シャッターと個別シャッターを2枚設ける対策を施した(図2-5a)。第4はスパッタガスの流れが均一になるように、チャンバー内に図2-5bに示すような形状に配管し、かつ管には多数の穴を開けて1方向のガスの流れにならないようにした。第5には、試料に一方向の均一な静磁界が印加出来るように、図2-5bに示すように基板ホルダーの両側に、基板の幅の約3倍の長さ



(a)



(b)

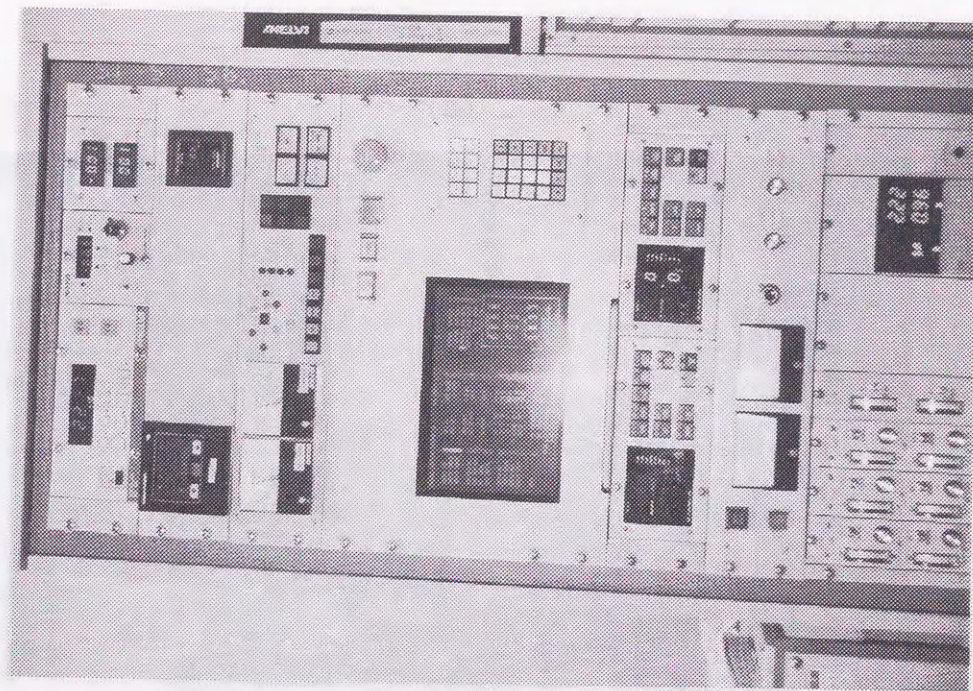
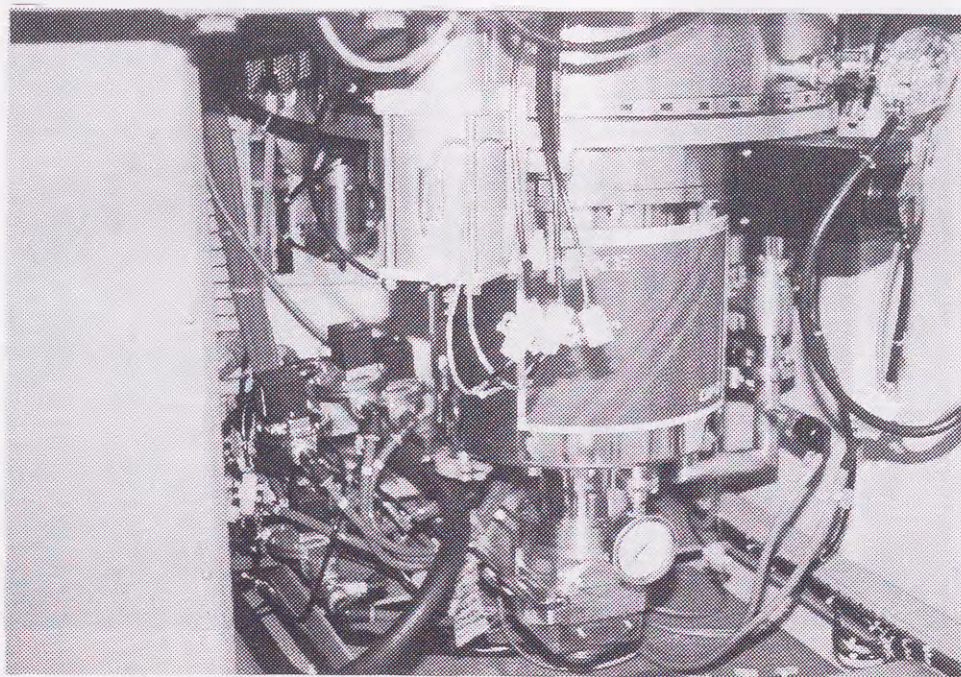


図2-3、本研究に用いたスパッタ成膜装置。

(a) 全体図、 (b) 制御部



(a)



(b)

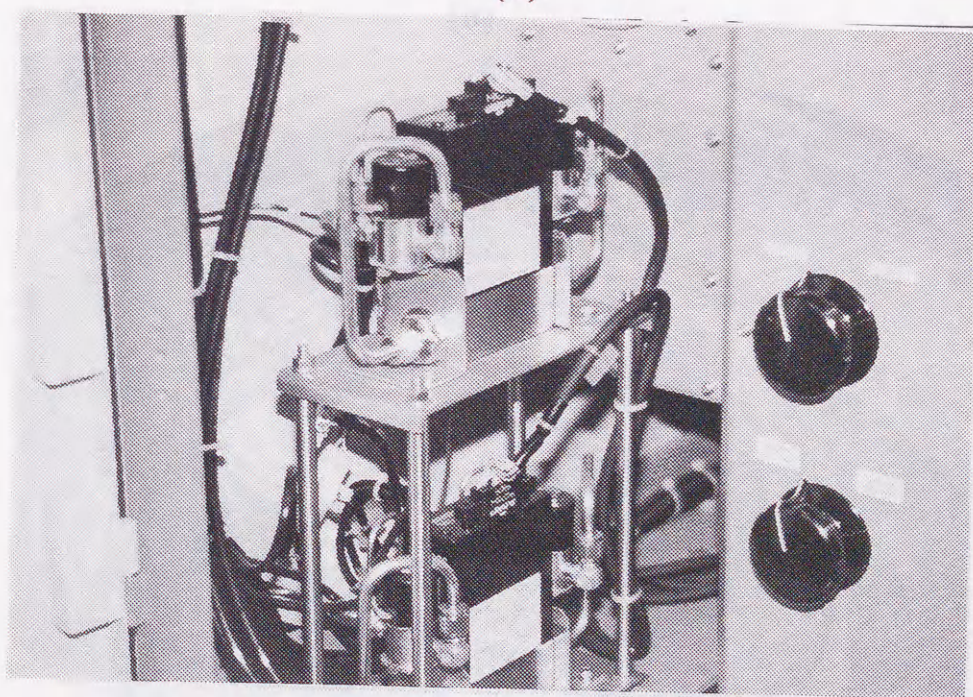
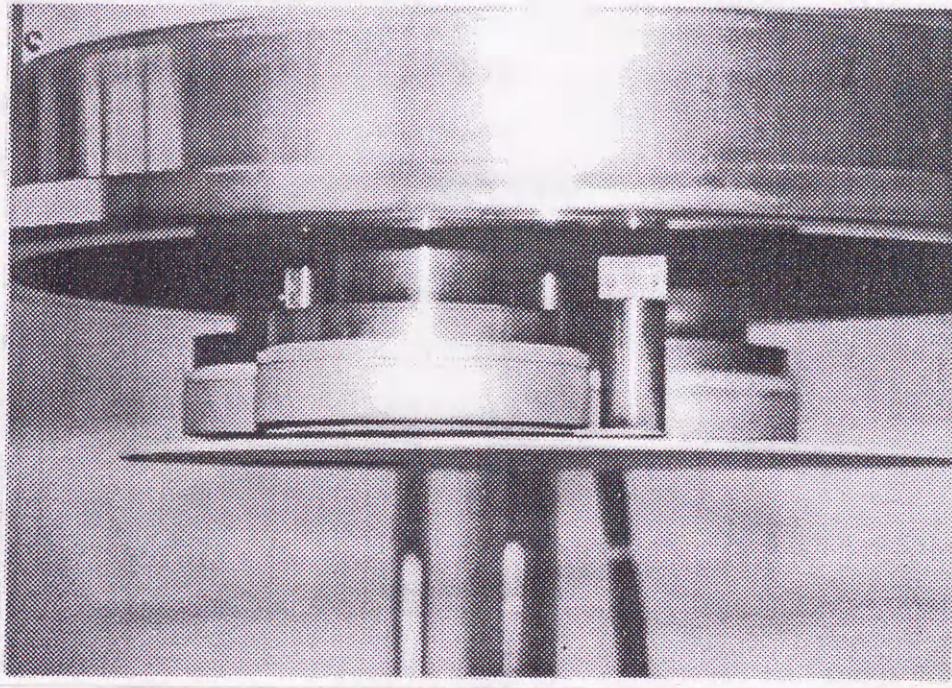


図 2 - 4、本研究に用いたスパッタ成膜装置。  
(a) 排気用主ポンプ、 (b) ガス流量制御部



(a)



(b)

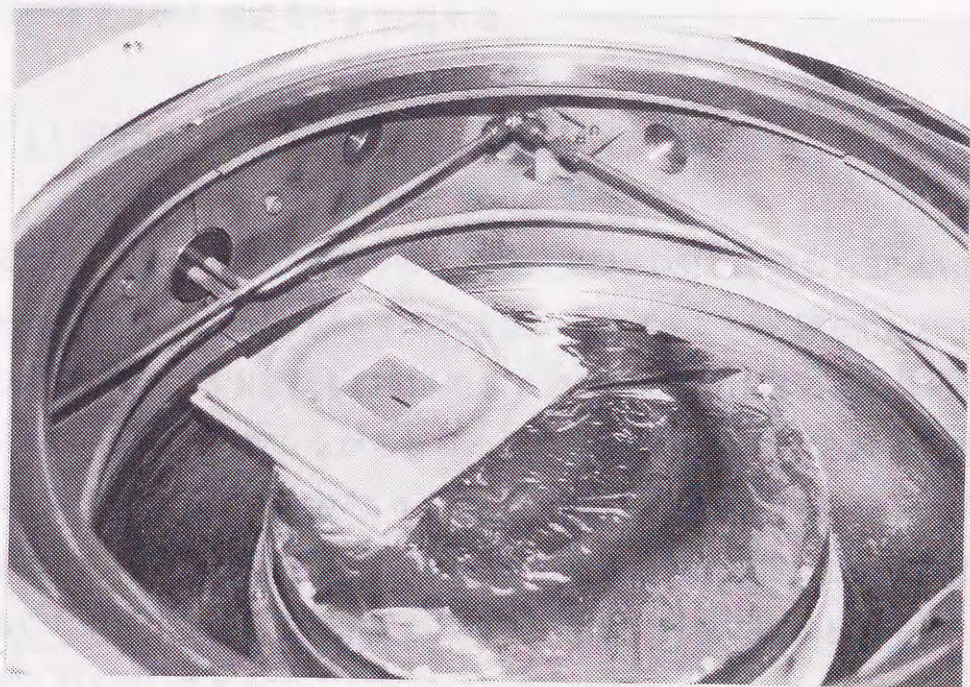


図 2-5、本研究に用いたスパッタ成膜装置。  
(a) ターゲット部、 (b) 基板ホルダー付近



のアルニコ7で作製された永久磁石を設置した。

#### 2-2-4) 成膜条件

本研究における成膜条件を表2-1に示す。成膜にあたって、特に配慮したこととして、1) 成膜前の到達真空度が $3 \times 10^{-7}$  Torr以下になるようにし、チャンバー内からの不純物の混入を少なくしたこと、2) 成膜条件の中での変動パラメーターとしては、膜の形態に最も影響の大きい成膜時のスパッタガス圧と、酸化、窒化のプロセスに最も大きな影響を与えるスパッタガス中の酸素または窒素の分流量比を選んだ。その他のパラメーターは全て一定になるようにコンピューターで制御した。3) マスフローコントローラーの精度以上の酸素や窒素ガスの流量比を制御する必要がある場合には、活性ガス源として、2%や10%の(Ar+O or N)混合ガスを用い、これとArガスとをさらにチャンバー内で混合させ、所望の混合比に希釈されたガスを得た。

#### 2-3 節 物性測定

表2-2に本研究で使用した各種物性測定用装置を示す。以下にその主なものについてそれぞれの測定原理と測定条件を説明する。

##### 2-3-1) 分析法

膜の組成分析はエネルギー分散型の特性X線検出器(EDS)を装備したEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)と、2MeVのHe<sup>+</sup>イオンを用いたラザフォード後方散乱法(RBS)とを用いて行った。特に、OやN組成をEPMAのみで定量的に決定することは極めて危険なために、常にRBSの結果と比較しながら行った。また、RBSで分析する場合も、定量分析が出来るように基板としてはOやNよりも軽い元素のCからなるグラッシーカーボン板を採用し、基板からの影響がないように配慮した。微少部分の分析には2nmの範囲までビームを絞ることが可能な分析型高倍率透過電子顕微鏡に付属のEDSと電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて行った。

状態分析は光電子分光分析(ESCA)を用いて各元素からの光電子スペクトルのピーク



表 2 - 1、成膜条件

1、成膜方法	反応性スパッタリング法
2、到達真空度	$<3 \times 10^{-7}$ Torr
3、基板温度	20~50°C
4、スパッタガス圧	1~20 mTorr
5、入力電力	1.2~7.5 W/cm <sup>2</sup>
6、電極と基板との距離	50~70 mm
7、Ar中のN <sub>2</sub> or O <sub>2</sub> ガスの流量比	N <sub>2</sub> : 0~30 % O <sub>2</sub> : 0~4.0%
8、基板	Corning 7059(0.5mmt) NaCl single crystal(TEM) Grassy C (RBS)
9、ターゲット組成	Co <sub>100-x</sub> ME <sub>x</sub> (X=0, 10, 15, 20, 25) ME=Al, B, Ge, Si and Sn)



表 2-2、磁性膜の評価項目と評価装置

評価項目	評価装置	原理、仕様など
膜厚	触針式段差計	基板面に水平に触針を走査して高さの変動を電気信号として捕らえ、拡大して用いる。 (Dektak3030ST測定精度10Å)
形態	走査型電子顕微鏡 (SEM)	電界放射型の電子銃を持つ。 (Hitachi S-900, x300,000)
構造	X線回折装置 (XRD)	薄膜 X 線用回転試料台付き X 線回折装置 (Rigaku RAD III, Cu-Kα, 20mA, 40kV)
	透過電子顕微鏡 (TEM)	電界放射型の電子銃を持つ分析型高分解能顕微鏡 (日本電子JEM, 2010F, 分解能: 0.14 nm)
組成	ラザフォード後方 散乱(RBS)	試料に15MeVのエネルギーのHeイオンを衝撃して、後方に 反射散乱されるHeイオンのエネルギーから質量を求める
	EPMA (EDS)	固体を高エネルギーの電子が衝撃すると固体を構成する 元素に特有なエネルギーの蛍光X線が放射される。 その波長と強度を測定することにより、元素分析を行う。
	電子エネルギー損失 分光 (EELS)	電子線を一定の入射エネルギーで試料に当て、散乱強度を 非弾性散乱によるエネルギー損失の関数として表した スペクトル
電気抵抗	四探針測定法	一直線等間隔に配置された四本の探針を接触させ、 両端を電流端子として、中の二本を電圧測定に使う
静磁気特性	振動型磁力計 (VSM)	磁界中で磁性体を振動させると、その周りに生じるFlux の変化の大きさを検知する (最大磁場: 5 kG.at RT)
高周波特性	パラレルライン法 (1ターンコイル法)	パワースプリッタで分岐された高周波電圧を磁性体が入 っているストリップラインに入力し、得られる信号と ネットワークアナライザのリファレンス信号とを比較
磁歪	磁歪測定装置 (光挺子法)	片持ち状態の磁性膜を磁場中に置くと、長さが変動する ために、バイメタル効果により磁性膜がわずかに曲がる その変化量をレーザー光で検知
結合状態	光電子分光法 (ESCA)	単色光線を試料に照射してその表面から放出される 光電子のエネルギー分光を行う。



のエネルギーシフト量から結合状態を定性的に同定した。

### 2-3-2) 薄膜組織および微細構造の測定法

膜の形態の観察には電界放射型の電子銃を有する高分解能の走査型電子顕微鏡を用いた(日立S-900)。この顕微鏡ではPtやC等を蒸着することなしに、5kV以下の低加速電圧で、200kの高倍率で観察できた。

構造の解析は2つの方法で行った。1つは回転試料台を有する薄膜用X線回折装置(XRD)で回折ピークから同定する方法である。通常のXRDではディフラクトメーターを $2\theta$ - $\theta$ モードでスキャンさせるが、薄膜XRDでは、基板からの回折ピークを極力抑えるために $\theta$ 軸を2度以下の小角に固定し、 $2\theta$ 軸のみを回転させながら、回折線を観測する方法になっている。第2は透過電子顕微鏡(TEM)により直接構造を観察する方法である。実験に供したTEMはいずれも高分解能のタイプで、日本電子製JEOL-CX200と日立製作所製H-9000である。TEM観察用の試料の作製にはNaCl単結晶の劈開面を用いた。劈開面に試料を約100~200 Å厚堆積させ、その後脱気した純水中でNaClを溶解し、試料を浮かせ、Cuメッシュですくい上げ、TEM用試料とした。

### 2-3-3) 磁気特性および電気抵抗特性の測定法

基本となる室温での磁化曲線は振動型磁力計を用いて測定した。用いた装置での印加出来る最大磁場は8 kOeである。得られた磁化曲線から、飽和磁束密度 $B_s$ 、保磁力 $H_c$ 、異方性磁界 $H_k$ を求めた。なお、本研究の軟磁性膜では、8 kOeの容易磁化方向の磁化の大きさと磁場を無限大に外挿した場合の磁化の大きさ、すなわち、飽和磁束密度との差が最大で、2,3%以内であったため、本研究では便宜上、8 kOeの磁化の大きさの値を $B_s$ の値として用いた。なお、異方性磁界の大きさは容易方向の磁化曲線から得られる $B_s$ の値と困難方向の磁化曲線の延長とが交わる磁場の値で評価した(図2-6)。

電気抵抗率の大きさは直流4端子法により測定した。電圧端子幅が約3 mmで、端子圧は約100 gであり、流す定電流を0.01 mAから1 mAまで変えながら測定した。

高周波帯域での透磁率は100 MHzまでは8の字法により測定し、500 MHzまではパラレルライン法により評価した(10)(図2-7)。



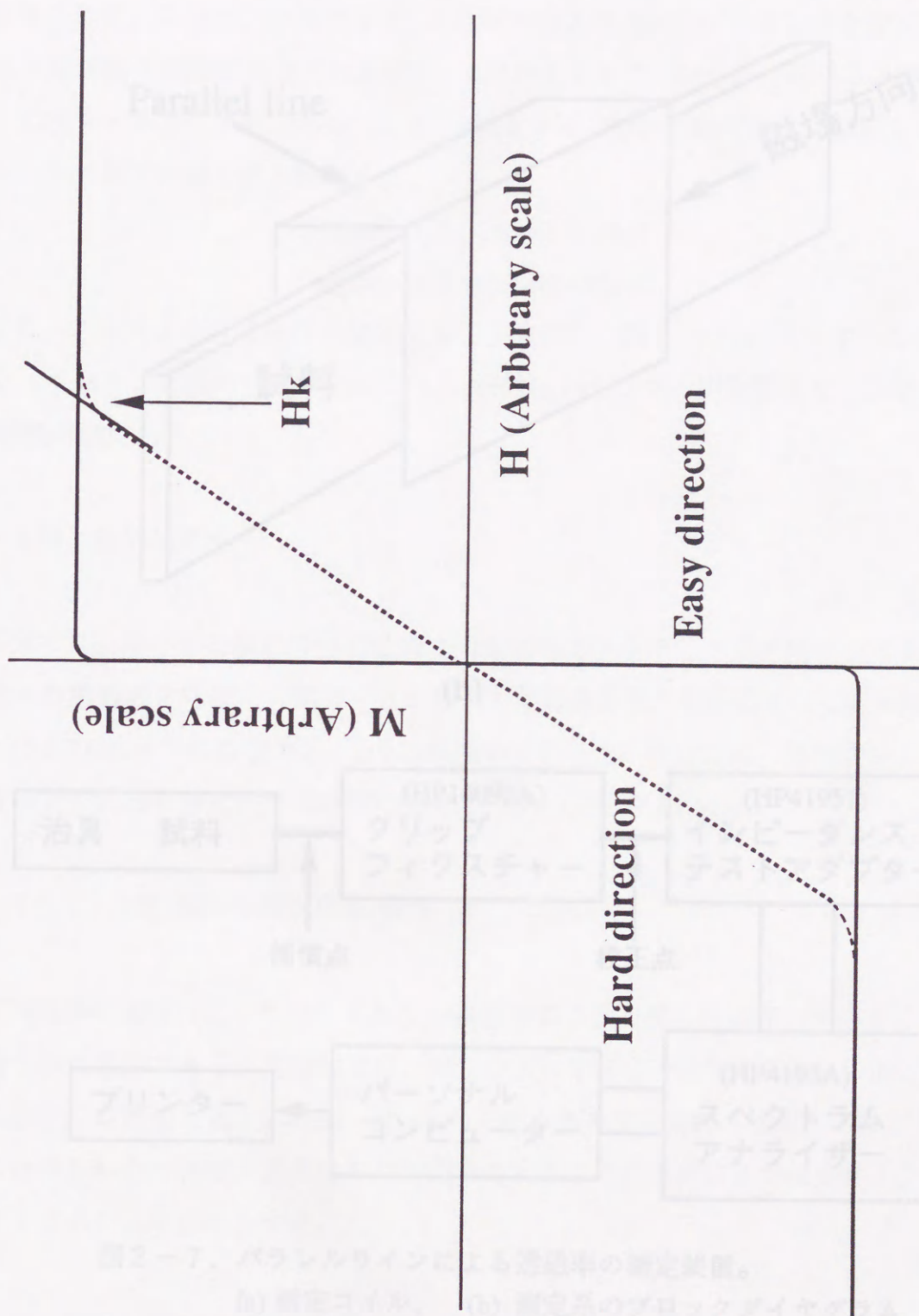


図2-6、異方性磁界の求め方。



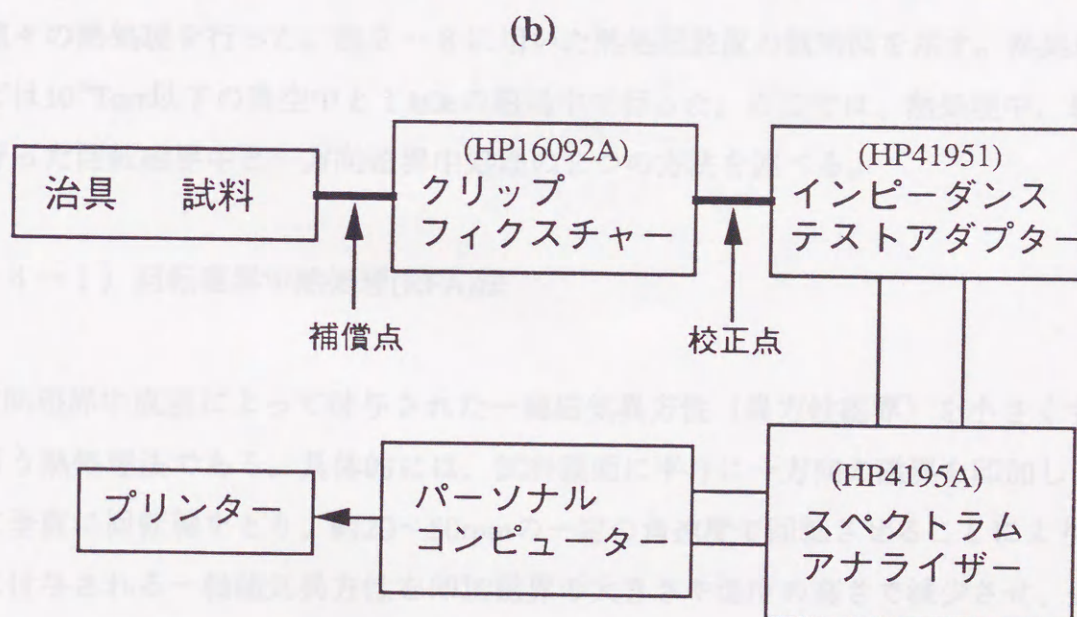
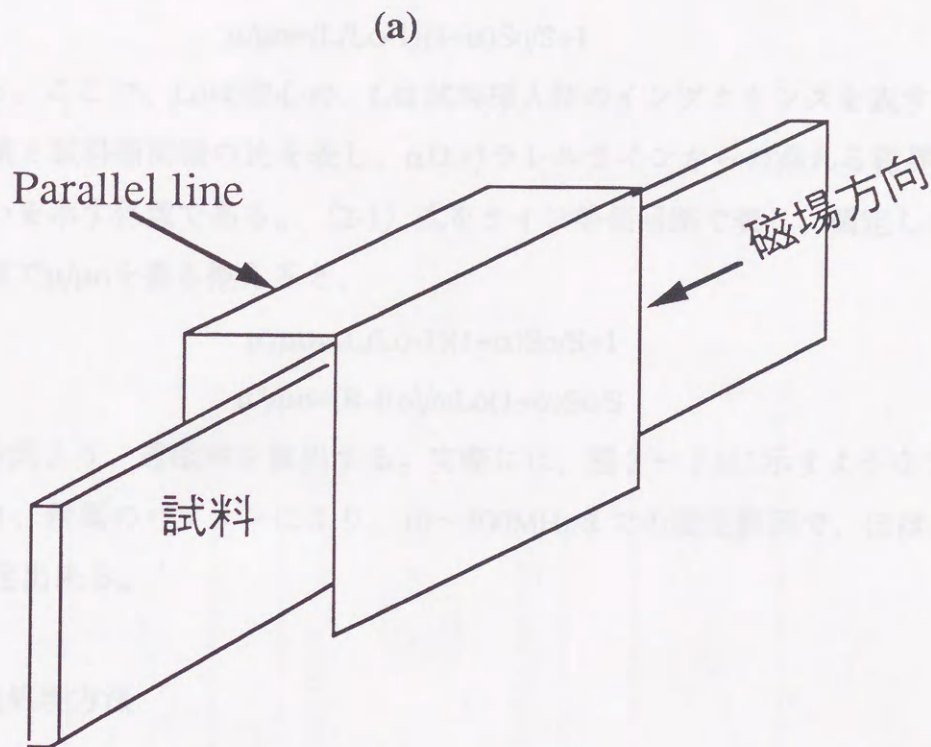


図 2-7、パラレルラインによる透磁率の測定装置。

(a) 測定コイル、 (b) 測定系のブロックダイアグラム



ここで、透磁率の周波数依存性の評価のために、用いたパラレルライン法の概要を説明する。図2-7aのように、終端をショートしたパラレルラインに試料を入れた場合、試料の透磁率は

$$\mu/\mu_0 = (L/L_0 - 1)(1 + \alpha)S_0/S + 1 \quad (2-1)$$

で表現される。ここで、 $L_0$ は空心の、 $L$ は試料挿入時のインダクタンスを表す。 $S_0/S$ はライン断面積と試料断面積の比を表し、 $\alpha$ はパラレルラインからの漏れる磁界のエネルギーの度合いを示す係数である。(2-1)式をライン等価回路で表し、測定したインピーダンスの値で $\mu/\mu_0$ を書き換えると、

$$\mu'/\mu_0 = (L/L_0 - 1)(1 + \alpha)S_0/S + 1$$

$$\mu''/\mu_0 = (R - R_0)/\omega L_0(1 + \alpha)S_0/S$$

となる。この式より、透磁率を算出する。実際には、図2-7bに示すようなシステムになっており、付属のパソコンにより、10~500MHzまでの測定範囲で、ほぼ全自動で $\mu$ - $f$ 特性が測定出来る。

## 2-4節 熱処理方法

本研究では、得られた膜の特性の改善や付加価値の付与そして耐熱性のテストのために、種々の熱処理を行った。図2-8に用いた熱処理装置の概略図を示す。熱処理のほとんどは $10^{-6}$ Torr以下の真空中と1 kOeの磁場中で行った。ここでは、熱処理中、最も頻繁に行った回転磁界中と一方向磁界中処理の2つの方法を述べる。

### 2-4-1) 回転磁界中熱処理(RFA)法

一方向磁界中成膜によって付与された一軸磁気異方性(異方性磁界)を小さくする目的で行う熱処理法である。具体的には、試料膜面に平行に一方向の磁界を印加し、試料膜面に垂直に回転軸を取り、約20~50rpmの一定の角速度で回転させることにより、成膜中に付与される一軸磁気異方性を印加磁界の大きさや温度の高さで減少させ、透磁率を増大させることを目的とする。

### 2-4-2) 一方向磁界中熱処理(UFA)法



MPAの目的は、成膜時に付着した一軸配向異方性（異方性配向）を変化させることなく、熱処理により構造緩和や膜の完全などを行うことである。具体的に、MPAを行う装置で、ほとんど同じ条件で行うが、異なることは試料を加熱させないことである。すなわち、成膜時に付着した一軸配向異方性と同じ方向に配向を印加したまま、昇温、冷却を行う。

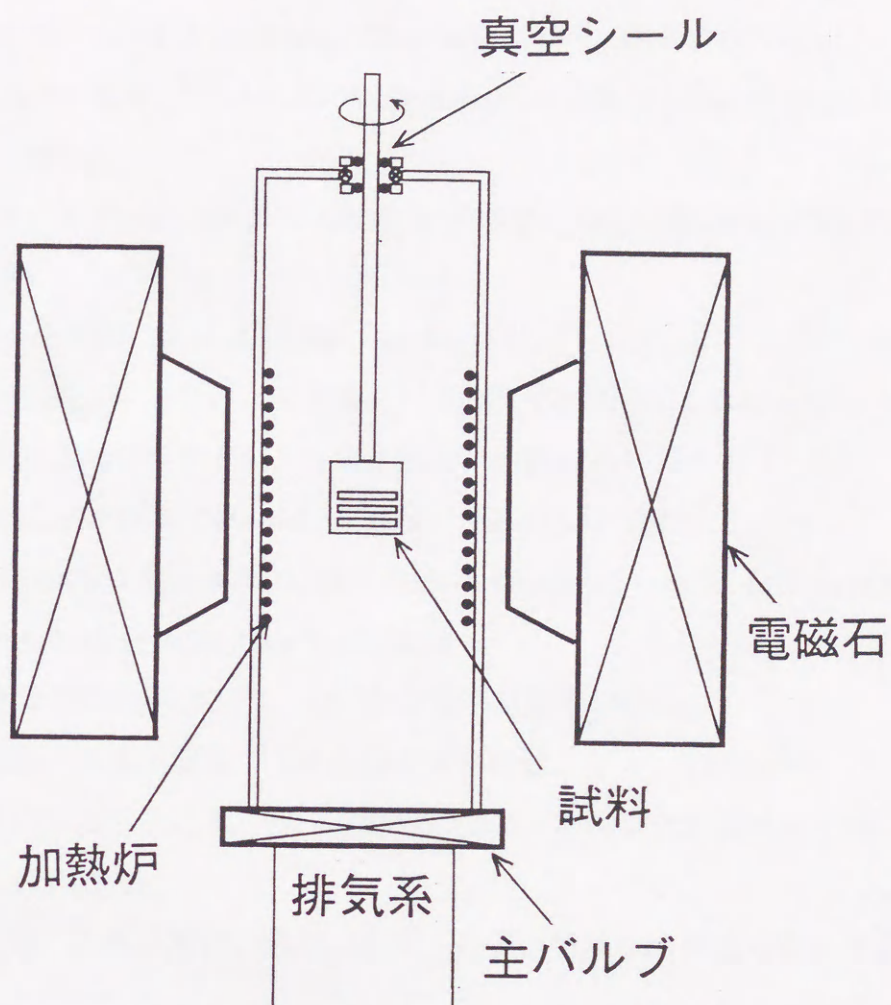


図2-8、磁場中熱処理装置の概略図。



UFAの目的は、成膜時に付与された一軸磁気異方性（異方性磁界）を変化させることなく、熱処理により構造緩和や歪み除去などを行うことである。具体的には、RFAと同じ装置で、ほとんど同じ条件で行うが、異なることは試料を回転させないことである。すなわち、成膜時に付与された一軸磁気異方性と同じ方向に磁場を印加したまま、昇温、冷却を行う。G. J. Reuser and K. B. Macosko, *Thin Solids Films*, 20, 103 (1974).

E. M. Logothetis, W. J. Klier, H. K. Munster and S. S. Shewchik, *J. Appl. Phys.*, 60, 2548 (1986).

(3) T. Andryus, A. Gavril and C. L. Chien, *J. of Magn. Magn. Materials*, 115, L311 (1992).

(4) W. E. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 142, 87 (1837).

(5) 創元社、全巻：スピタルング現象、（東京大学出版会、1984）。

和作、早稲田スピタルング現象、（東京出版、1988）。

(6) E. Hollands, and D. E. Campbell, *J. Mater. Sci.*, 3, 548 (1968).

(7) J. A. Thornton and A. S. Pinfold, *Thin Film Processes*, 25 (eds. V. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York, 1978).

(8) 小林、棚川、薄膜技術入門、102（総合電子出版社、1992）。

(9) 大沼、林田、松本、豊森；日本応用磁気学会誌、14、379 (1990)。

(10) 天野、谷川、水口、辻本、白江；電気学会マグネティクス研究会資料、MAG-95-117 (1993)。

木村、三寺、寺坂、野田、松本、松本、豊森、松本；日本応用磁気学会誌、17、437 (1993)。



# 文献

- (1) B. Abeles, in Applied Solid State Science, 5, 1 (edited by R. Wolf, Academic, New York, 1976).
- (2) R.W. Cohen and B. Abeles, Phys. Rev., 168, 444 (1967).  
L. G. Feinstein and R.D. Hutterman, Thin Solids Films, 20, 103 (1974).  
E. M. Logothetis, W. J. Kaiser, H. K. Plummer and S.S. Shinzaki: J. Appl. Phys., 60, 2548 (1986).
- (3) T. Ambrose, A. Gavrin and C. L. Chien: J. of Magn. Magn. Materials, 116, L311 (1992).
- (4) W. R. Grove: Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142, 87 (1852).
- (5) 例えば、金原：スパタリング現象、（東京大学出版会、1984）。  
和佐、早川：スパッタ技術、（共立出版、1988）。
- (6) E. Hollands, and D. S. Campbell: J. Mater. Sci., 3, 544 (1968).
- (7) J. A. Thornton and A.S. Penfold: Thin Film Processes, 75 (eds. V. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York, 1978).
- (8) 小林、細川：薄膜技術入門、102 (総合電子出版社、1992)。
- (9) 大沼、林出、松本、藤森：日本応用磁気学会誌、14、379 (1990)。
- (10) 天野、谷川、水口、辻本、白江：電気学会マグネテックス研究会資料、MAG-93-117 (1993)。  
木村、三寺、寺坂、野瀬、松本、松木、藤森、松本：日本応用磁気学会誌、17、497(1993)。



### 第3章 Co-ME-(O or N)(ME=Al, Si, Ge, Sn)系グラニューラー薄膜の 磁気特性と電気抵抗特性

#### 3-1節 はじめに

本章では、従来、大きなHcしか示さなかったグラニューラーCo基合金膜(1)において、どの合金系の膜が、高電気抵抗と軟磁性とを併せ持つかを探索する。そのための評価項目は軟磁性として重要な保磁力(Hc)と、自然共鳴損失にとって重要な飽和磁化(Bs)、そして渦電流損失にとって重要な電気比抵抗( $\rho$ )である。

第1章で議論したように、グラニューラー構造を有する磁性膜では、その磁気特性は膜の構造を敏感に反映することが知られている。本研究では、微粒子とそれを取り囲む粒界の状態が高電気抵抗軟磁性膜を得るための鍵となるとが考えられることから、ターゲット合金の組成Co-MEおよび反応性スパッタガスは、得られる膜の

- 1) 粒界物質の基本組成(窒化物または酸化物)、
- 2) CoとME元素のそれぞれの窒化物、酸化物の生成熱の大きさ、
- 3) Co-ME合金の結晶構造
- 4) Co/MEの組成比

の4点に着目して選択した。窒化物と酸化物とに着目した理由は、窒化物や酸化物に比較的軟磁性が得られやすいこと(2)と、スパッタガスとしての酸素と窒素ガスは他の反応性ガスと比較すると、扱いやすく、安全であるなどの利点があるからである。

ME元素の採用にあたっては、その酸化物もしくは窒化物が形成するときの生成熱の大きさの異なる4種の元素、すなわち、Al, Ge, Si, Snを選んだ。なお、それぞれのCo-(O or N)およびME-(O or N)化合物の生成熱すなわち標準生成エンタルピーの大きさ( $\Delta H$ )を表3-1に示す(3)。ここで生成熱に着目した理由を以下に示す。熱力学的に、相分離の起こり易さは標準生成自由エネルギー( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ )で評価できる(4)。ただし、これらの系では、室温でのエントロピー項( $-T\Delta S$ )が小さいため、室温では標準生成エンタルピー(生成熱)と標準生成自由エネルギー( $\Delta G$ )との差がほとんどない(3)。そのため、本論文では、簡便に標準生成エンタルピー(生成熱)のみで議論することとした。また、生成熱は金属元素-(O, N)間の結合の強さの指標になる。一般に、グラニューラー構造の磁性膜は強磁性粒子と非磁性物質からなる粒界とが相分離した二相構造から



表3-1、酸化物および窒化物の生成熱。

## Heat of Formation ( $\Delta H$ )

### Oxide compounds

-1400	(kJ)-1200	-1000	-800	-600	-400	-200
MgO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO	SiO <sub>2</sub>	MnO	NiO	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO		SnO	CoO	CuO
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe-O	GeO
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			NbO	InO		

### Nitride compounds

(kJ)	-800	-600	-400	-200	0	200
	AlN		GaN		FeO	
	HfN	NbN		MnN	MoN	CoN
	ZrN	TiN	TaN	CrN		ZnO
			VN			

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\Delta G: \text{Gibbs's free energy}, \Delta S: \text{entropy})$$



なっている。それ故、Co-ME-(O, N)膜の場合でも、Co-(O, N)の生成熱とME-(O, N)の生成熱との差の大きさが二相分離の度合、すなわち、粒子と粒界との組成的によく分離したグラニューラー構造膜を得るための目安となることが考えられる。

結晶質Co-ME合金はわずかの合金組成の膜(5)を除いて、軟磁性を示さない。そして軟磁性を示す膜の結晶構造がfccであることがわかっている。このことは他の結晶構造と比較してfcc構造の異方性エネルギーが小さいことと関係していると思われる。それ故、もしグラニューラーCo基膜における磁性粒子がfcc構造になっていれば、微粒子効果(6)と相乗して、軟磁性膜になる可能性が高くなる。

最後に、CoとMEとの組成比に着目した理由について述べる。生成熱の個所で議論したように、Coは主として微粒子を、MEはOやNと結びついて粒界を形成する可能性が高い。それ故、CoとMEとの組成比が適当な値になっていることが望まれる。MEが少なすぎると、粒界の形成が不十分になり、高 $\rho$ は得られなくなる。一方、多すぎると極めて大きな $\rho$ は得られるが、磁性粒子は孤立して超常磁性体となり、軟磁性を示さないと考えられる。今回、検討したターゲットの組成比はN基膜ではCo:ME=80:20を、O基膜では85:15を用いた。なお、組成比の違いによる特性の変化については第4章で検討する。

### 3-2節 Co-ME-N膜の電気特性と磁気特性

成膜時のスパッタガス中の窒素ガスの分流量比は0から24%まで変化させ、成膜時のスパッタガス圧を5 mTorrと一定にし、成膜した。得られた膜はいずれも、成膜時のAr中の窒素流量比( $f_N$ )の増加とともに、黒色に近づき、膜が窒化されつつあることを示す。

#### 3-2-1) Co-ME-N膜の飽和磁化と電気抵抗率

図3-1には得られたCo-ME-N膜の飽和磁化( $B_s$ )の窒素流量比( $f_N$ )依存性を示す。比較のために、純Coターゲットを用いて作製したCo-N膜の結果をも併記した。Co-ME-N膜の $B_s$ はME-窒化物の生成熱がCo-N膜のそれと同じか、もしくは小さい膜、すなわち、Co-(Sm or Ge)-N膜では、Co-N膜のそれとほぼ同じ傾向で、 $f_N$ の増加とともに単調に減少する。このことは窒化がCoとほぼ同時にSnやGeでも、もしくは逆にCo原子が選択的に行われていることを示唆している。一方、Co-N膜の生成熱よりもME-Nの生成熱が大きい



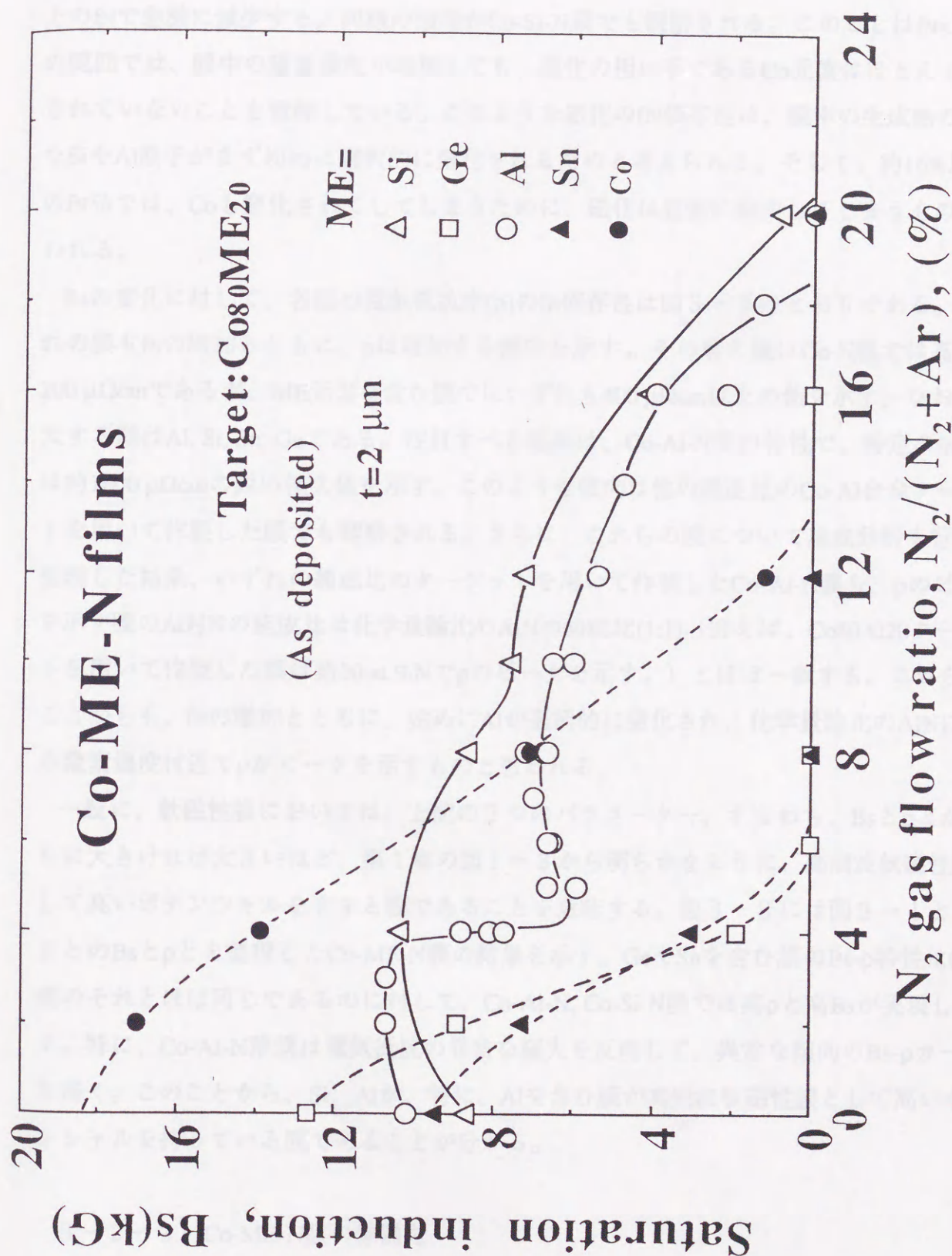


図3-1、Co-ME-N膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における飽和磁化の大きさと Arガス中のN<sub>2</sub>ガス流量比との関係。



いCo-Al-NやCo-Si-N系膜では、Co-N膜とは異なる傾向を示す。例えば、Co-Al-N膜のBsはfnが約4%付近で小さな落ち込みがあるものの約16%付近まであまり減少せず、それ以上のfnで急激に減少する。同様の傾向がCo-Si-N膜でも観察される。このことはfn<16%の範囲では、膜中の窒素濃度が増加しても、磁化の担い手であるCo元素はほとんど窒化されていないことを意味している。このような磁化のfn依存性は、膜中の生成熱の大きなSiやAl原子がまず初めに選択的に窒化されるためと考えられる。そして、約16%以上のfn%では、Coも窒化されてしまうために、磁化は急激に減少してしまうものと思われる。

Bsの変化に対して、各膜の電気抵抗率( $\rho$ )のfn依存性は図3-2のとおりである。いずれの膜もfnの増加とともに、 $\rho$ は増加する傾向を示す。その最大値はCo-N膜では高々200  $\mu\Omega\text{cm}$ であるが、ME元素を含む膜ではいずれも400  $\mu\Omega\text{cm}$ 以上の値を示す。なお、増大する順はAl, Si, Sn, Geである。注目すべき結果は、Co-Al-N膜の特性で、特定のfnで $\rho$ は約1000  $\mu\Omega\text{cm}$ の鋭い極大値を示す。このような傾向は他の濃度比のCo-Al合金ターゲットを用いて作製した膜でも観察される。さらに、これらの膜について組成分析を行って整理した結果、いずれの組成比のターゲットを用いて作製したCo-Al-N膜も、 $\rho$ のピークを示す膜のAl対Nの組成比は化学量論比のAlNの組成比(1:1) (例えば、Co80Al20ターゲットを用いて作製した膜は約20 at.%Nで $\rho$ のピークを示す。) とほぼ一致する。これらのことから、fnの増加とともに、始めにAlが選択的に窒化され、化学量論比のAlNになる窒素濃度付近で $\rho$ がピークを示すものと思われる。

一般に、軟磁性膜においては、上記の2つのパラメーター、すなわち、Bsと $\rho$ とがともに大きければ大きいほど、第1章の図1-3から明らかなように、高周波軟磁性膜として高いポテンシャルを有する膜であることを意味する。図3-3には図3-1と3-2とのBsと $\rho$ とを整理したCo-ME-N膜の結果を示す。GeやSnを含む膜のBs- $\rho$ 特性はCo-N膜のそれとほぼ同じであるのに対して、Co-Al-N, Co-Si-N膜では高 $\rho$ と高Bsが実現している。特に、Co-Al-N薄膜は電気抵抗の異常な極大を反映して、異常な傾向のBs- $\rho$ カーブを描く。このことから、Si、Alが、特に、Alを含む膜が高周波軟磁性膜として高いポテンシャルを持っている膜であることが分かる。

### 3-2-2) Co-ME-N膜の保磁力



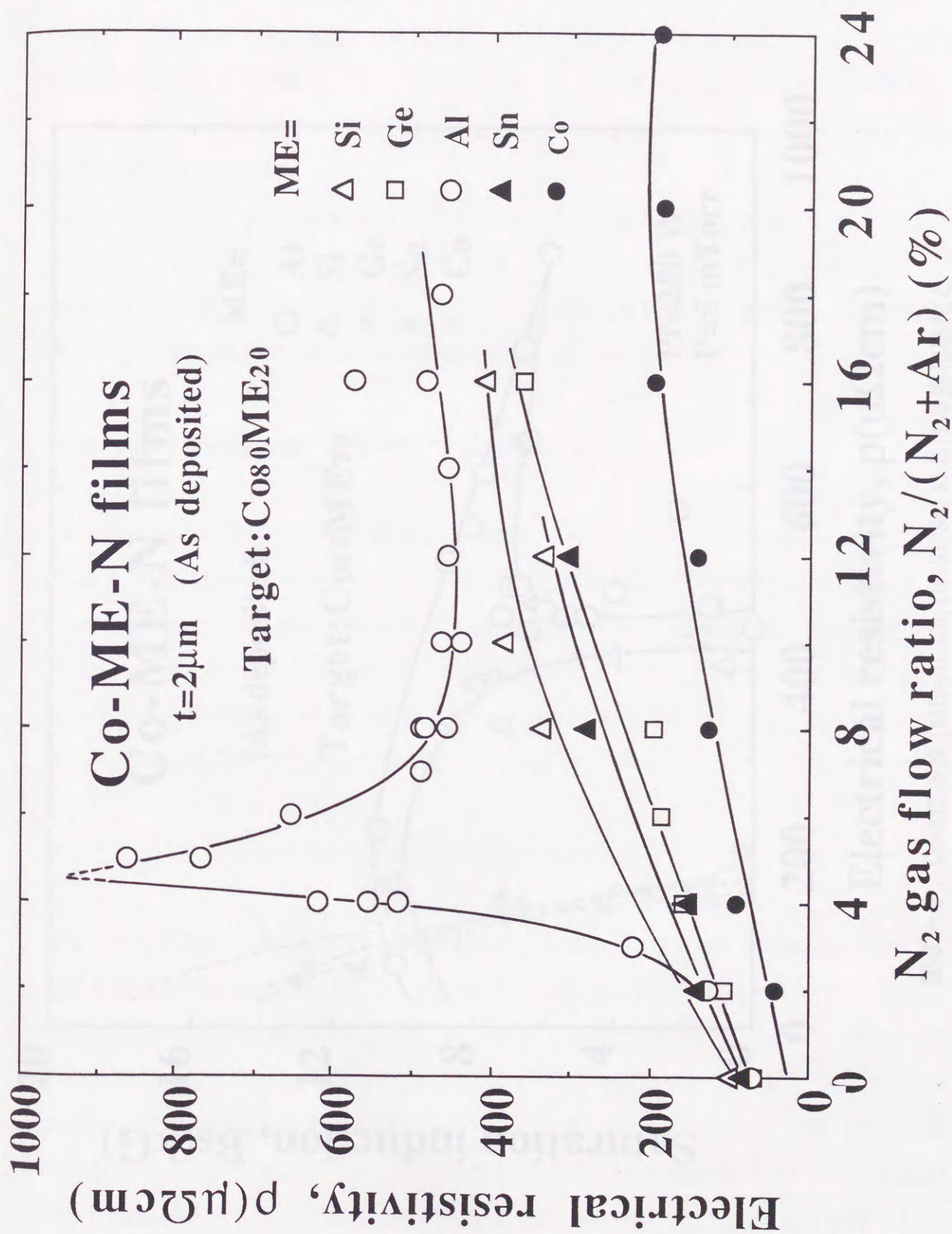


図3-2、Co-ME-N膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における電気抵抗率の大きさと  
Arガス中のN<sub>2</sub>ガス流量比との関係。



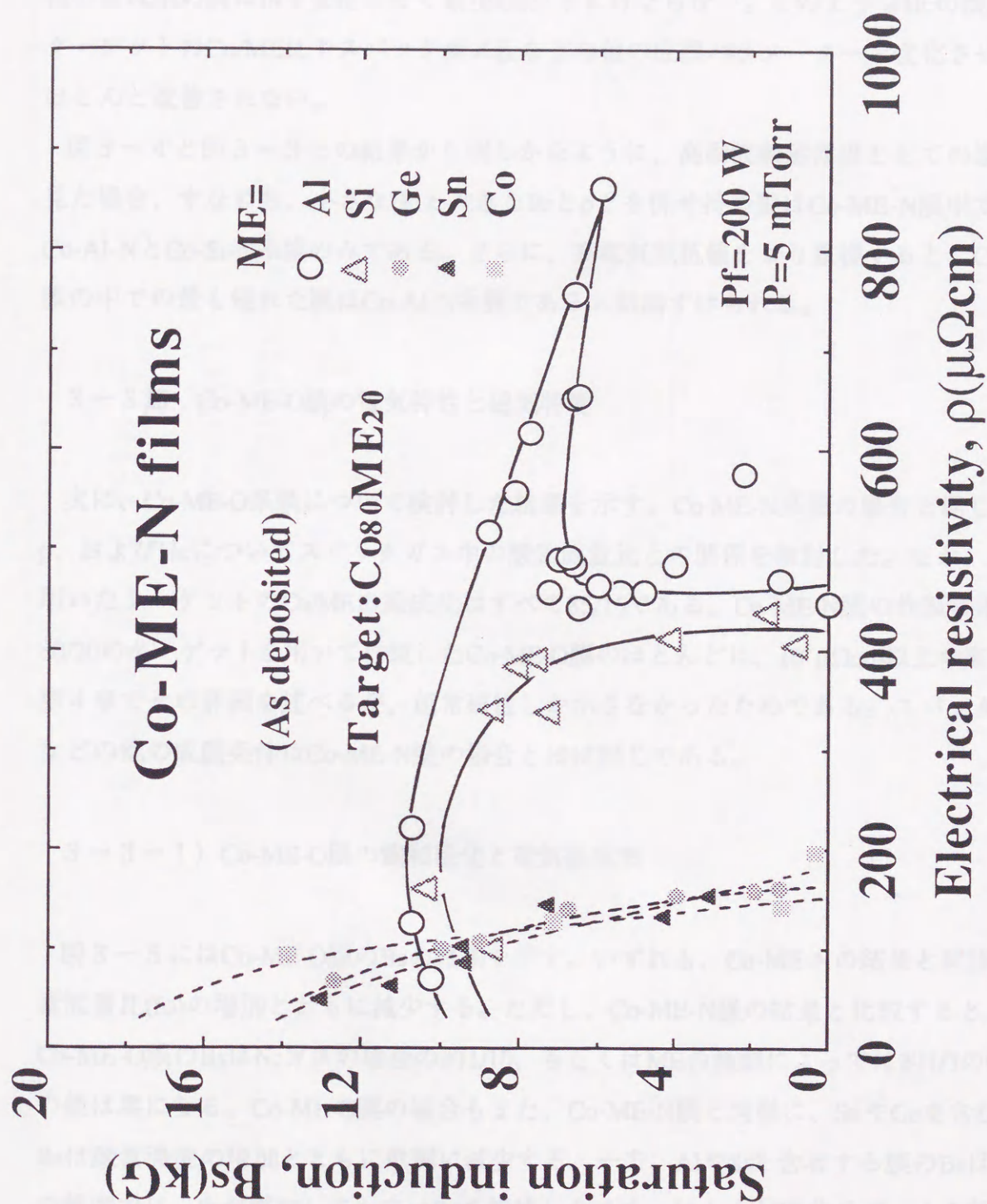


図3-3、Co-ME-N膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における飽和磁化と電気抵抗率の大きさとの関係。



軟磁気特性へのME元素の寄与を明らかにするために、窒素の流量比を変えたときのCo-ME-N膜の保磁力( $H_c$ )の変化を検討した(図3-4)。図から明らかなように、AlとSiを含む膜のみが、ある特定の $f_N$ の値以上で、1 Oe前後の小さな保磁力を示す。しかし、他の組成系の膜は $f_N$ を変化させても10 Oe以下にはならない。このような $H_c$ の傾向は、ターゲットのCo/ME比やスパッタガス圧などの他の成膜パラメーターを変化させても、ほとんど改善されない。

図3-4と図3-3との結果から明らかなように、高周波軟磁性膜としての観点から見た場合、すなわち、小さな $H_c$ と大きな $B_s$ と $\rho$ とを併せ持つ膜はCo-ME-N膜中でCo-Al-NとCo-Si-N系膜のみである。さらに、高電気抵抗値をより重視すると、Co-ME-N膜の中での最も優れた膜はCo-Al-N系膜であると結論づけられる。

### 3-3節 Co-ME-O膜の電気特性と磁気特性

次に、Co-ME-O系膜について検討した結果を示す。Co-ME-N系膜の場合と同じく $B_s$ ,  $\rho$ , および $H_c$ についてスパッタガス中の酸素流量比との関係を検討した。なお、ここで用いたターゲットのCo/MEの組成比はすべて85/15である。Co-ME-N膜の作製に用いた80/20のターゲットを用いて作製したCo-ME-O膜のほとんどは、 $10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の高い $\rho$ と、第4章でその詳細を述べるが、超常磁性しか示さなかったためである。スパッタガス圧などの他の成膜条件はCo-ME-N膜の場合とほぼ同じである。

#### 3-3-1) Co-ME-O膜の飽和磁化と電気抵抗率

図3-5にはCo-ME-O膜の $B_s$ の結果を示す。いずれも、Co-ME-Nの結果と同様に、酸素流量比( $f_O$ )の増加とともに減少する。ただし、Co-ME-N膜の結果と比較すると、Co-ME-O膜の $B_s$ は $N_2$ ガスの場合の約1/10、もしくはMEの種類によっては約1/3の $f_O$ で $B_s$ の値は零になる。Co-ME-O膜の場合もまた、Co-ME-N膜と同様に、SnやGeを含む膜の $B_s$ は酸素濃度の増加とともに単調に減少する。一方、AlやSiを含有する膜の $B_s$ は、低 $f_O$ の範囲では、 $f_O$ が増加しても高い $B_s$ を維持したまま、ほとんど変化せず、ある範囲以上の $f_O$ で急激に減少する。これらの結果も前節のCo-ME-N膜で述べたと同じようなAlやSiの選択酸化に起因していることを示唆している。このことを裏づける事実として図3-



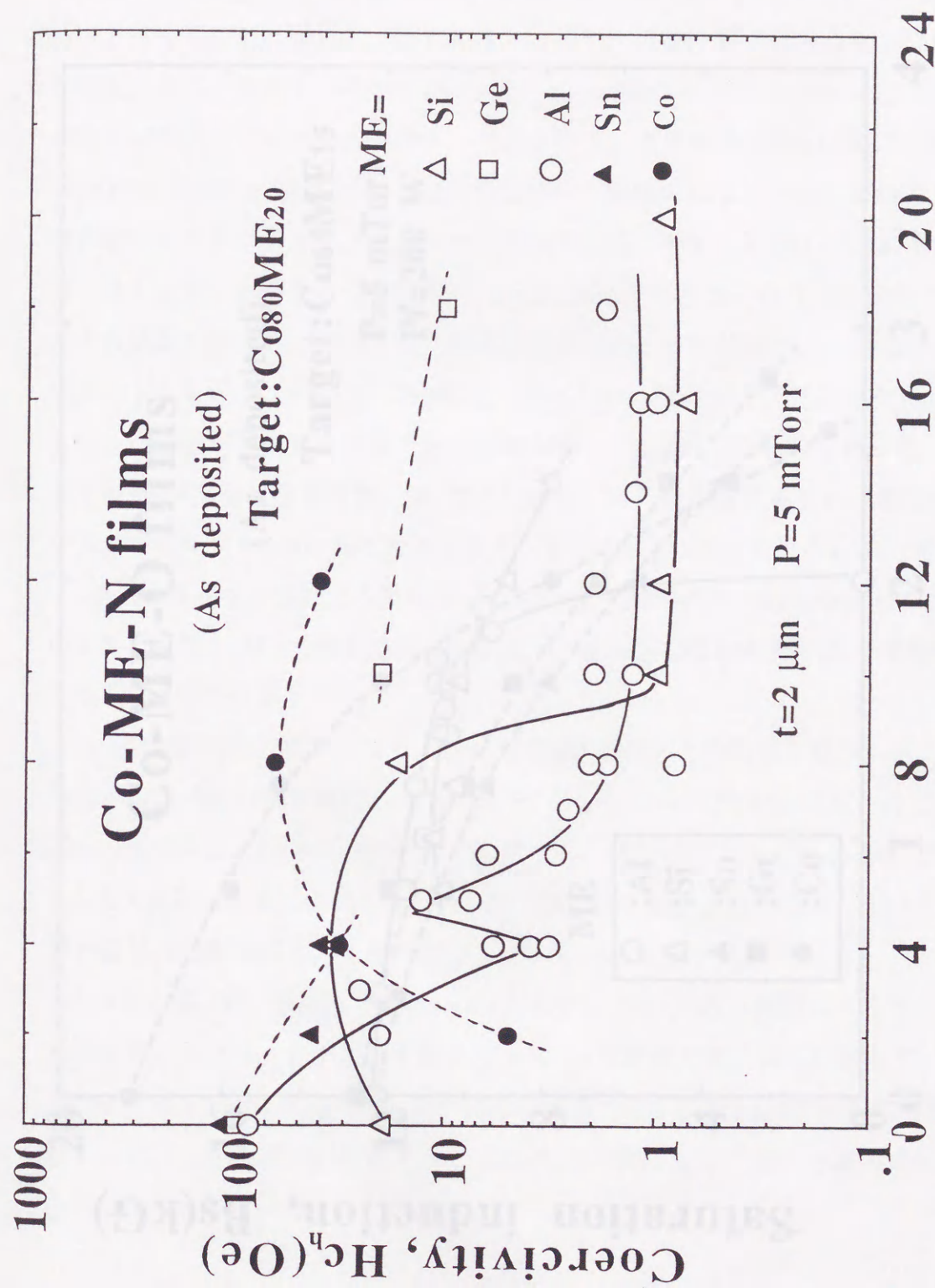


図3-4、Co-ME-N膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における保磁力の大きさと  
Arガス中の $N_2$ ガス流量比との関係。



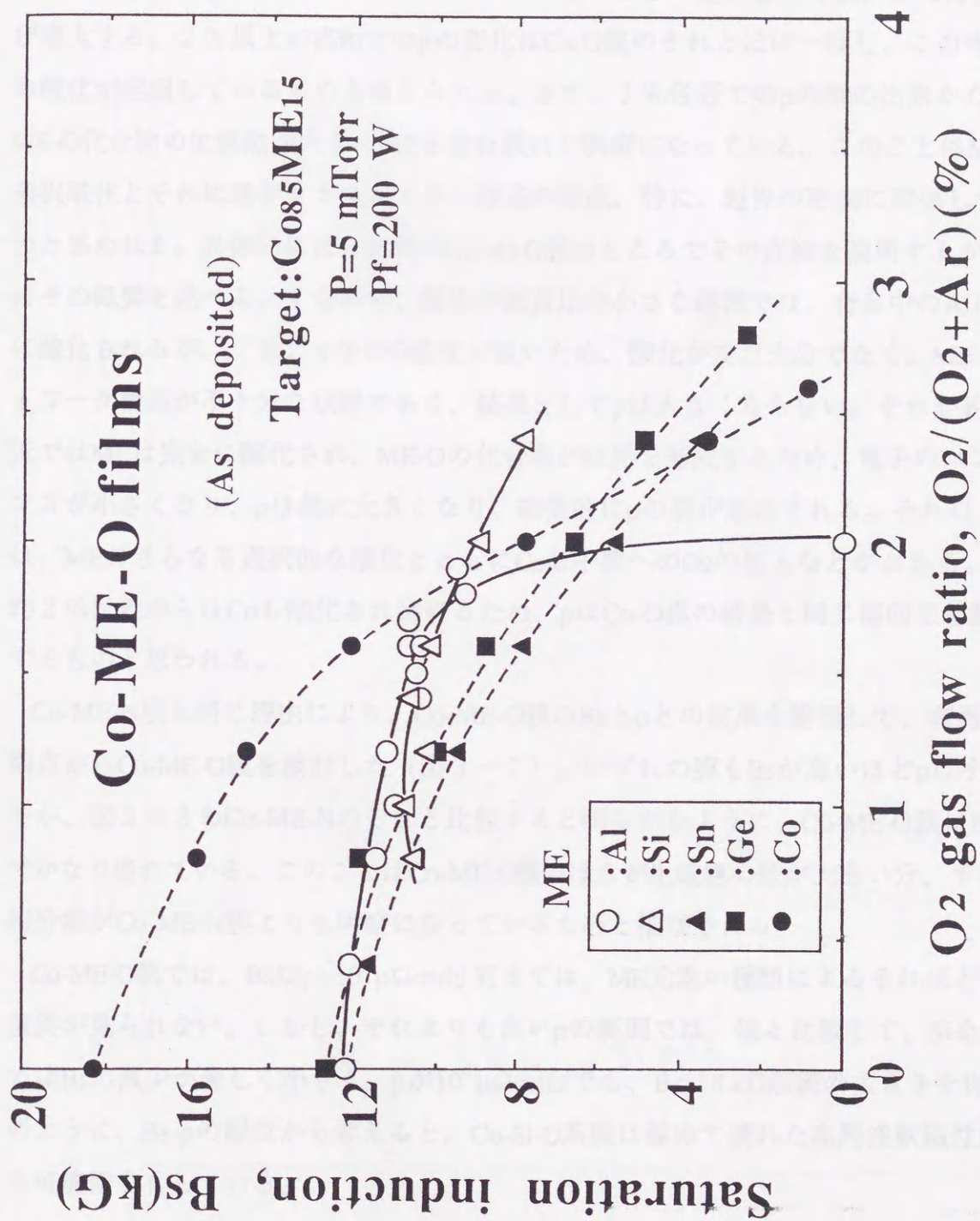


図3-5、Co-ME-O膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における飽和磁化の大きさと Arガス中のO<sub>2</sub>ガス流量比との関係。



6にはそれぞれの膜の $\rho$ の $f_o$ 依存性の結果を示す。Co-O膜の $\rho$ は酸素量の増加とともに指数関数的に増大する。これに対して、ME元素を含む膜の $\rho$ はいずれの膜にも2段階で増加する。すなわち、少ない $f_o$ の範囲で作製された膜の $\rho$ の変化はあまり大きくないが、 $f_o$ が1%付近で急に増大し、肩を作る。その後、ほぼ一定を保った後、2%付近から再び増大する。2%以上の高 $f_o$ での $\rho$ の変化はCo-O膜のそれとほぼ一致し、この増加はCoの酸化が起因しているものと考えられる。さて、1%付近での $\rho$ の肩の出来かたは、ME-O化合物の生成熱が大きいMEを含む膜ほど明瞭になっている。このことはME-Oの選択酸化とそれに基づくグラニューラー構造の形成、特に、粒界の形成に関係しているものと思われる。具体的には、次章のCo-Al-O膜のところでその詳細を説明するが、以下にその概要を述べる。すなわち、酸素の流量比の小さな範囲では、合金中のAlは選択的に酸化されるが、プラズマ中のO濃度が低いため、酸化がまだ充分でなく、ME-Oのネットワーク構造が不十分な状態であり、結果として $\rho$ は大きくならない。それが約1%付近ではMEは完全に酸化され、ME-Oの化合物が粒界を形成するため、電子のコンダクタンスが小さくなり、 $\rho$ は急に大きくなり、結果的に $\rho$ の肩が形成される。それ以上の $f_o$ では、MEのさらなる選択的な酸化とともにCo原子間へのO<sub>2</sub>の進入などがおきる。さらに約2%付近からはCoも酸化され始めるため、 $\rho$ はCo-O膜の結果と同じ傾向で急激に増大するものと思われる。

Co-ME-N膜と同じ理由により、Co-ME-O膜のBsと $\rho$ との結果を整理して、高周波化の観点からCo-ME-O膜を検討した(図3-7)。いずれの膜もBsが高いほど $\rho$ は小さくなるが、図3-3のCo-ME-Nのそれと比較すると明らかなように、Co-ME-O膜はBs- $\rho$ の面でかなり優れている。このことはCo-ME-O膜のほうが生成熟の差が大きい分、すなわち、相分離がCo-ME-N膜よりも明瞭になっているためと推察される。

Co-ME-O膜では、Bsは $\rho=10^3 \mu\Omega\text{cm}$ 付近までは、ME元素の種類によるそれほど大きな差異が見られない。しかし、それよりも高い $\rho$ の範囲では、他と比較して、Siを含む膜ではBsの減少が著しく小さく、 $\rho$ が $10^6 \mu\Omega\text{cm}$ 台でも、Bsは8 kG前後の大きさを保つ。このように、Bs- $\rho$ の観点から考えると、Co-Si-O系膜は極めて優れた高周波軟磁性膜になる可能性を有している。

### 3-3-2) Co-ME-O膜の保磁力



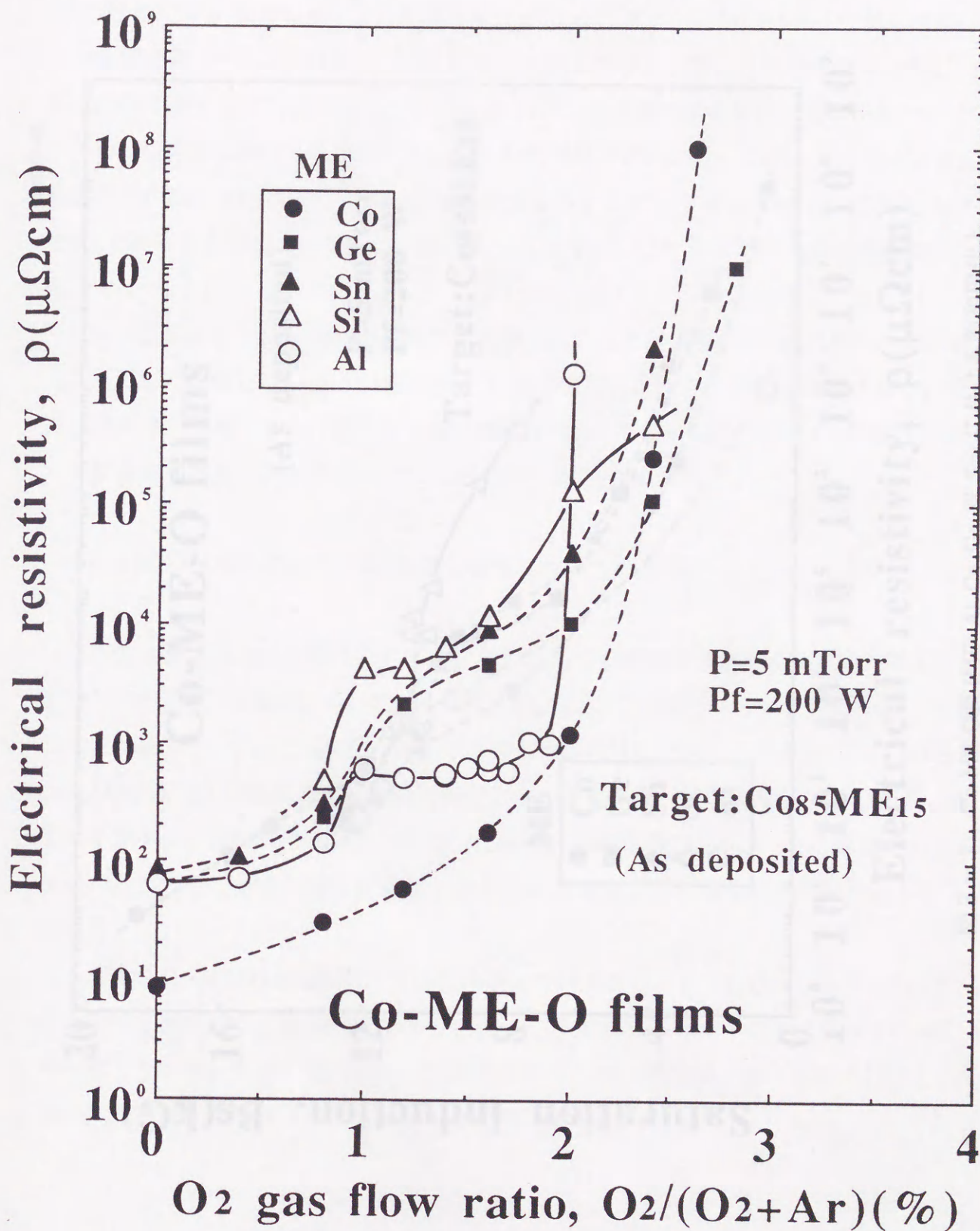


図3-6、Co-ME-O膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における電気抵抗率の大きさとArガス中の $\text{O}_2$ ガス流量比との関係。



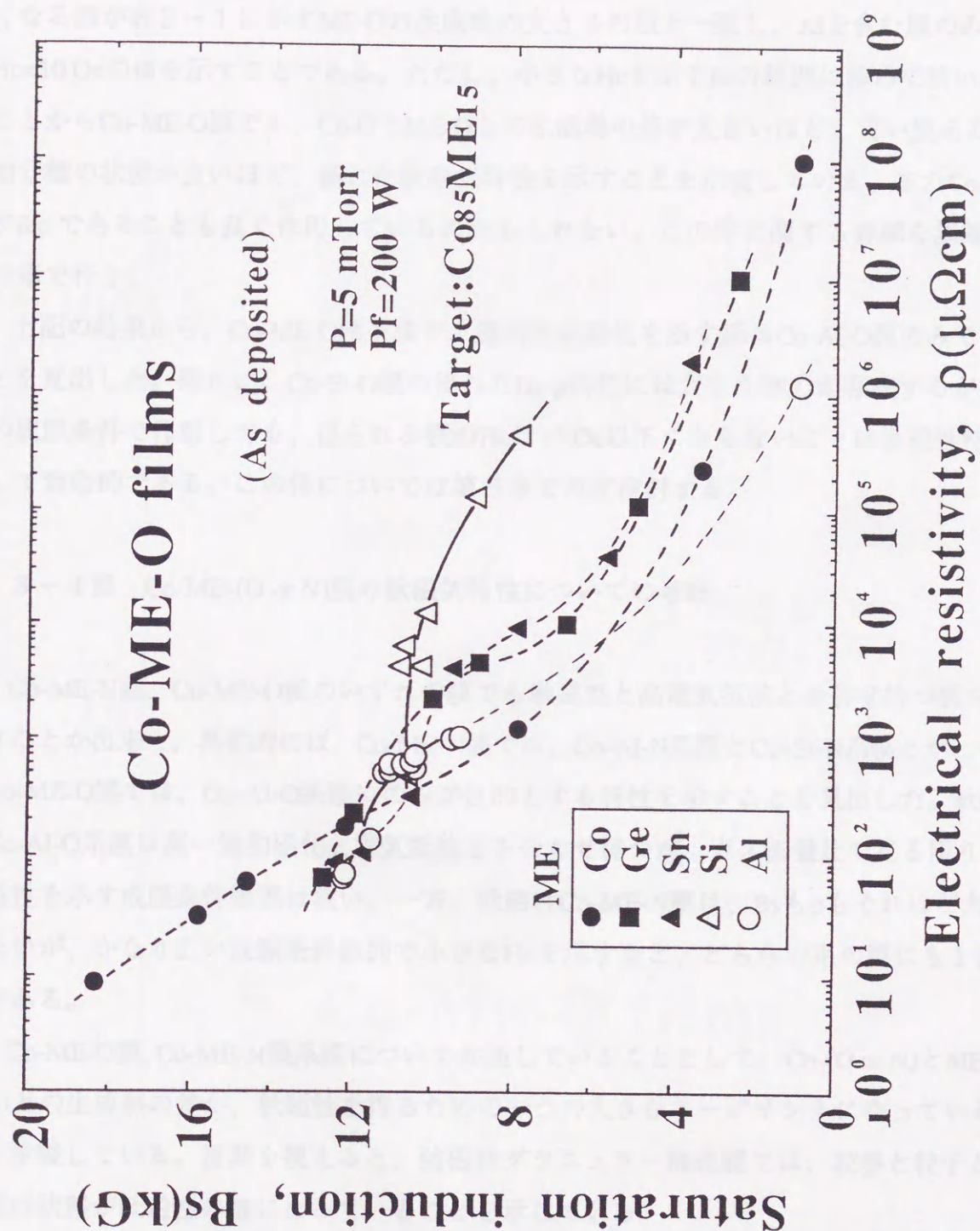


図3-7、Co-ME-O膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における飽和磁化と電気抵抗率の大きさとの関係。



次に、これらの膜の軟磁気特性として、各Co-ME-O膜の保磁力と $f_o$ との関係を調べた(図3-8)。いずれの膜の $H_c$ も $f_o$ に対して複雑な変化を示す。興味ある事実としてMEの種類によって $H_c$ の大きさが著しく異なることである。特筆すべきことは $H_c$ が小さくなる順が表3-1に示すME-Oの生成熱の大きさの順と一致し、Alを含む膜のみが $H_c < 10$  Oeの値を示すことである。ただし、小さな $H_c$ を示す $f_o$ の範囲は極めて狭い。このことからCo-ME-O膜でも、Co-OとME-Oとの生成熱の差が大きいほど、言い換えると2相分離の状態が良いほど、優れた軟磁気特性を示すことを示唆している。またCo-Al相がfccであることも良く作用しているのかもしれない。この件に関する詳細な議論は次の章で行う。

上記の結果から、Co-ME-O膜系膜で、高周波軟磁性を示す膜はCo-Al-O膜のみであることを見出した。確かに、Co-Si-O膜の優れたBs- $\rho$ 特性には大きな魅力が存在するが、種々の成膜条件で作製しても、得られる膜の $H_c$ は10 Oe以下にならないことは軟磁性材料として致命的である。この件については第5章で再度検討する。

### 3-4節 Co-ME-(O or N)膜の軟磁気特性についての考察

Co-ME-N膜、Co-ME-O膜のいずれの膜でも軟磁性と高電気抵抗とを併せ持つ膜を見出すことが出来た。具体的には、Co-ME-N膜では、Co-Al-N系膜とCo-Si-N系膜とが、一方、Co-ME-O膜では、Co-Al-O系膜にのみが目的とする特性を示すことを見出した。軟磁性Co-Al-O系膜は高い飽和磁化と電気抵抗とを合わせ持つが、ガス流量比で見ると、軟磁性を示す成膜条件範囲は狭い。一方、軟磁性Co-ME-N膜は、Bsも $\rho$ もそれほど大きくないが、かなり広い成膜条件範囲で小さな $H_c$ を示すなど、どちらの系の膜にも1長1短がある。

Co-ME-O膜、Co-ME-N膜系膜について共通していることとして、Co-(O or N)とME-(O or N)との生成熱の差が、軟磁性を得るための一つの大きなキーポイントになっていることを示唆している。言葉を換えると、強磁性グラニューラー構造膜では、粒界と粒子との分離の状態が軟磁性の鍵になっていることを示している。



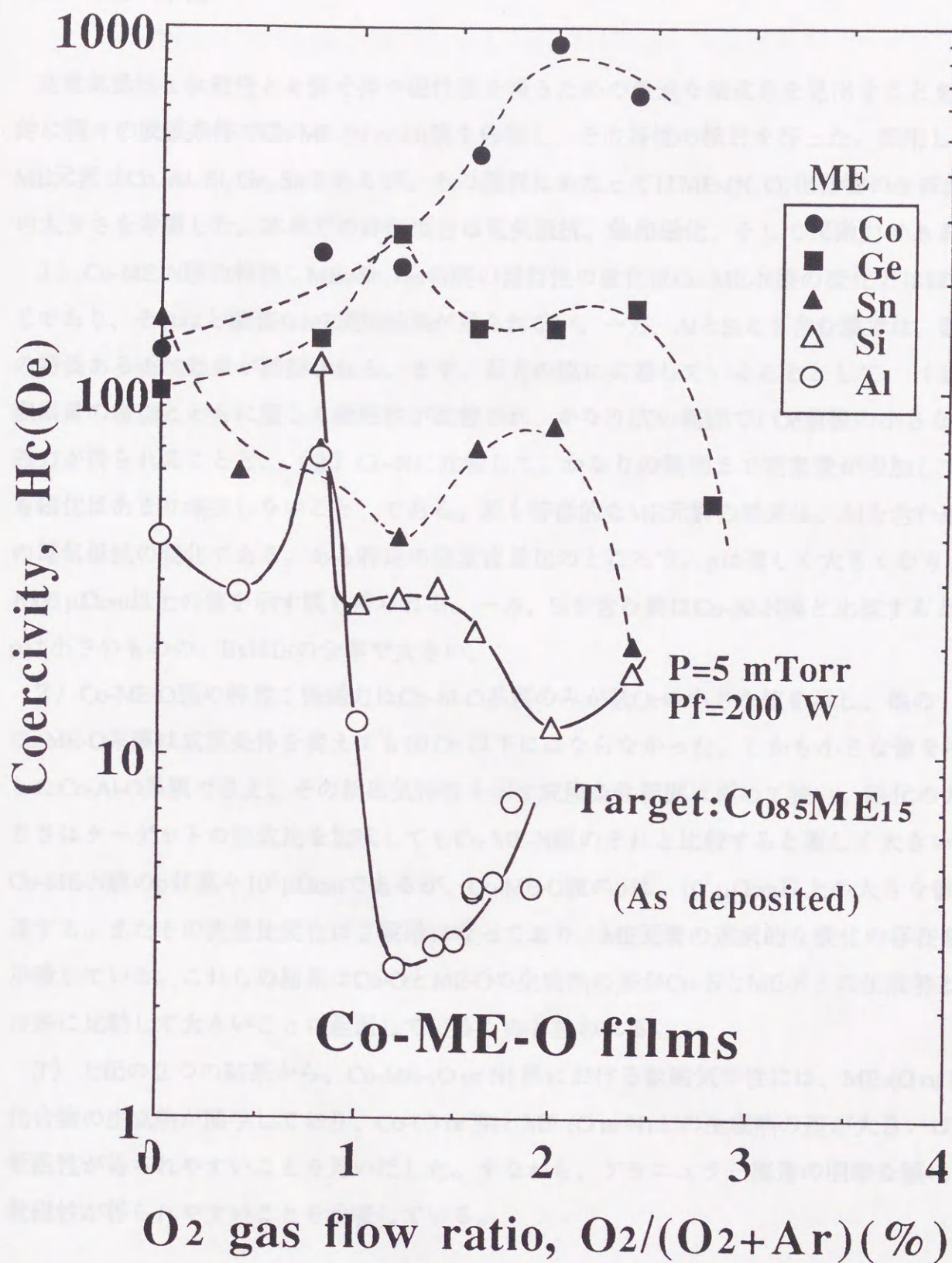


図3-8、Co-ME-O膜 (ME=Al, Co, Ge, Si, Sn) における保磁力の大きさと Arガス中の $\text{O}_2$ ガス流量比との関係。



### 3-4節 小活

高電気抵抗と軟磁性とを併せ持つ磁性膜を得るための最適な組成系を見出すことを目的に種々の成膜条件でCo-ME-(N or O)膜を作製し、その特性の検討を行った。採用したME元素はCo, Al, Si, Ge, Snであるが、その選択にあたってはME-(N, O)化合物の生成熱の大きさを考慮した。本章での評価項目は電気抵抗、飽和磁化、そして保磁力である。

1) Co-ME-N膜の特性：ME=Sn, Geの膜の諸特性の変化はCo-ME-N膜の変化とほぼ同じであり、それほど顕著なME添加効果が見られない。一方、AlとSiとを含む膜では、数々の特長ある添加効果が観察される。まず、双方の膜に共通していることとして、(1)窒素量の増加とともに著しく軟磁性が改善され、かなり広い範囲で1 Oe前後の小さな保磁力が得られることと、(2) Co-Nに比較して、かなりの範囲まで窒素量が増加しても磁化はあまり減少しないこと、である。最も特徴的なME元素の効果は、Alを含む膜の電気抵抗の変化である。ある特定の窒素流量比のところで、 $\rho$ は著しく大きくなり、1000  $\mu\Omega\text{cm}$ 以上の値を示す膜も得られる。一方、Siを含む膜はCo-Al-N膜と比較すると、 $\rho$ は小さいものの、 $B_s$ はfNの全率で大きい。

2) Co-ME-O膜の特性：保磁力はCo-Al-O系膜のみが数Oeの小さな値を示し、他のCo-ME-O系膜は成膜条件を変えても10 Oe以下にはならなかった。しかも小さな値を示したCo-Al-O系膜でさえ、その軟磁気特性を示す成膜条件範囲は極めて狭い。磁化の大きさはターゲットの組成比を加味してもCo-ME-N膜のそれと比較すると著しく大きい。Co-ME-N膜の $\rho$ は高々 $10^3 \mu\Omega\text{cm}$ であるが、Co-ME-O膜の $\rho$ は、 $10^7 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の大きな値に達する。またその流量比変化は2段階になっており、ME元素の選択的な酸化の存在を示唆している。これらの結果はCo-OとME-Oの生成熱の差がCo-NとME-Nとの生成熱との差に比較して大きいことに起因しているものと思われる。

3) 上記の2つの結果から、Co-ME-(O or N)膜における軟磁気特性には、ME-(O or N)化合物の生成熱が関与しており、Co-(O or N)とME-(O or N)との生成熱の差が大きいほど軟磁性が得られやすいことを見いだした。すなわち、グラニュー構造の明瞭な膜ほど軟磁性が得られやすいことを示唆している。



## 文献

- (1) S. Barzilai, Y. Golgstein, L. Balberg, and J. S. Helman: Phys. Rev. B, 23, 1809 (1981)
- (2) K. K. Shih and J. Karasinski: J. Appl. Phys., 73, 8377 (1993)  
H. Matsuyama, H. Eguchi, and H. Karamon: J. Appl. Phys., 67, 5123 (1990)
- (3) 鉄鋼便覧-1 (丸善 1979)
- (4) 加藤、李、北上、島田: 電気学会マグネティクス研究会資料、MAG-95-119 (1995)
- (5) K. Nakanishi, O. Shimizu, and S. Yoshida: IEEE Trans. on Mag. 27, 5322 (1991)  
大沢、岩崎、明石: 信学技報 MR93-18 (1993-09)

## 1-2章 実験条件と特性と考察

### 1-2-1 実験条件と組成との関係

図1で示したようにAl中の(Ni, O)は互に分配係数(1)の増加と共に、磁気特性、特に、軟磁気特性の指標となる飽和磁化や最大抵抗は大きく変化する。このような変化について系統的な知見を得るために、 $\text{Co-Ni-Al-O}$ 系の組成条件による組成の変化を調べた。合金ターゲットを用いて反応性スパッタ法により作製したグラデュエー層試料の形成では、ガス元素の存在およびその濃度が異なるため、特に、ガス元素の分配係数(1)とAl中のガス元素濃度との関係を調べた。Al中の(Ni, O)濃度は図1-1に示すように $\text{Co}$ や $\text{Ni}$ の濃度の増加とともに徐々に急激に増大し、その後、暫定する傾向を示す。特に、酸素濃度の増加、ガス元素比に対するAlの酸素濃度の増加は著しく、その変化量は酸素濃度の約1/3倍も大きい。わずかな $\text{Co}$ や $\text{Ni}$ の存在でAl中の酸素濃度は30-40 wt%に達する。これは酸素とAlとの活性度、すなわちAlの氧化物とAlとの生成熱の大きさに起因しているものと思われる。



## 第4章 高電気抵抗軟磁性Co-Al-(N or O)膜

### 4-1節 はじめに

前章において、Co-ME-N、Co-ME-Oの双方の膜でAlを含む膜のみが優れた軟磁性と高電気抵抗とを併せ持つことを見出した。得られた特性は従来の軟磁性Fe基グラニューラ膜の結果と高 $\rho$ と高 $B_s$ の点では類似しているが、その他、本研究で見出した軟磁性を示すグラニューラCo基膜には従来のFe基膜とは異なる、Co基合金に起因する特徴を有していることが容易に考えられる。

本章では、軟磁性を示した組成を中心に、Co-Al-N系膜とCo-Al-O系膜とにおける、1) 成膜条件と組成との関係、2) 組成と特性の関係、そして3) それぞれの膜の高周波軟磁気特性を調べ、4) 高周波軟磁性膜としての最適な成膜条件と組成を明らかにする。また、5) それらの軟磁性を示す膜の形態と構造を観察し、最後に、6) 構造と特性との関係を検討し、特性の起源を考察する。

### 4-2節 成膜条件と特性との関係

#### 4-2-1) 成膜条件と組成との関係

前章で示したようにAr中の(N or O)ガスの分流量比(f.r.)の増加と共に、磁気特性、特に、軟磁気特性の指針となる保磁力や電気抵抗は大きく変化する。このような変化についての系統的な知見を得るために、Co-(Al or Si)-(O or N)膜の成膜条件による組成の変化を調べた。合金ターゲットを用いて反応性スパッタ法により作製したグラニューラ構造膜の形成では、ガス元素の存在およびその濃度が鍵となるため、初めに、ガス元素の流量比(f.r.)と膜中のガス元素濃度との関係を調べた。膜中の(N or O)濃度は図4-1に示すようにO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>のf.r.の増加とともに始めに急激に増大し、その後、暫増する傾向を示す。特に、酸素含有膜の場合、ガス流量比に対する膜の酸素濃度の増加は著しく、その変化量は窒素濃度の約10倍も大きく、わずか2.3%のf.r.で膜中の酸素濃度は30~40 at.%Oに達する。この差は酸素と窒素との活性度、すなわちAlの窒化物と酸化物との生成熱の大きさに起因しているものと思われる。



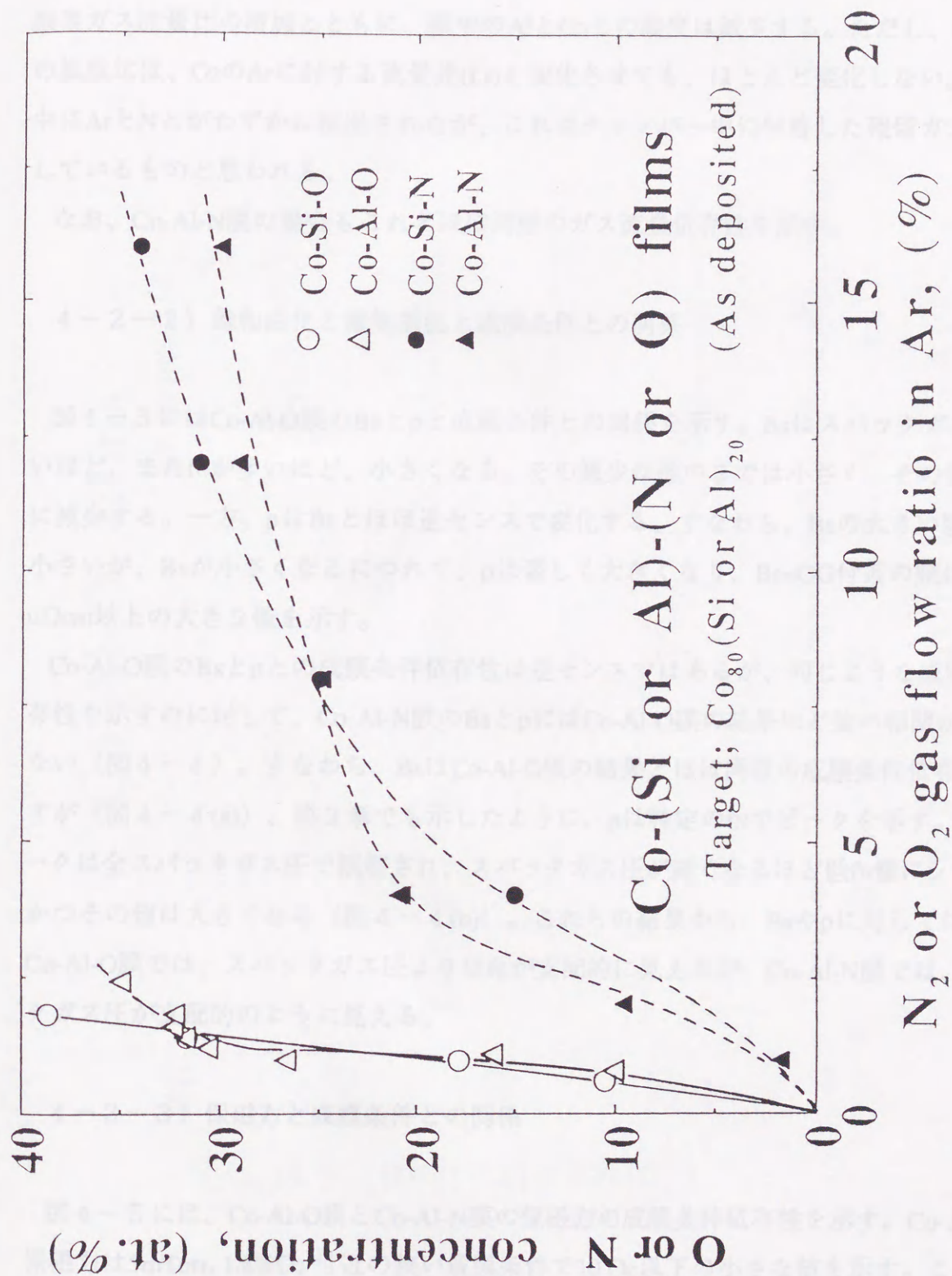


図4-1、成膜時のスパッタガス中の $\text{N}_2$ もしくは $\text{O}_2$ ガス流量比と膜中に含まれるNもしくはO元素の濃度との関係。



次に、膜中のCoとAlとの濃度とf.r.との関係について述べる。その代表例として、図4-2には、Co-Al-O膜の結果を示す。また、比較例として、酸素の結果も併記した。酸素ガス流量比の増加とともに、膜中のAlとCoとの濃度は減少する。ただし、CoとAlとの組成比は、O<sub>2</sub>のArに対する流量比(f.r.)を変化させても、ほとんど変化しない。また膜中にArとNとがわずかに検出されたが、これはチャンバー中に付着した残留ガスに起因しているものと思われる。

なお、Co-Al-N膜の場合もこれとほぼ同様のガス流量依存性を示す。

#### 4-2-2) 飽和磁化と電気抵抗と成膜条件との関係

図4-3にはCo-Al-O膜のBsと $\rho$ と成膜条件との関係を示す。Bsはスパッタガス圧が高いほど、またfoが多いほど、小さくなる。その減少は途中までは小さく、その後、急激に減少する。一方、 $\rho$ はBsとほぼ逆センスで変化する。すなわち、Bsの大きい膜の $\rho$ は小さいが、Bsが小さくなるにつれて、 $\rho$ は著しく大きくなり、Bs=OG付近の膜は $10^7 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の大きな値を示す。

Co-Al-O膜のBsと $\rho$ との成膜条件依存性は逆センスではあるが、同じような成膜条件依存性を示すのに対して、Co-Al-N膜のBsと $\rho$ にはCo-Al-O膜の結果ほど強い相関が見られない(図4-4)。すなわち、BsはCo-Al-O膜の結果とほぼ同様の成膜条件依存性を示すが(図4-4(a))、第3章でも示したように、 $\rho$ は特定のfnでピークを示す。このピークは全スパッタガス圧で観察され、スパッタガス圧が高くなるほど低fn側にシフトし、かつその値は大きくなる(図4-4(b))。これらの結果から、Bsや $\rho$ に対しては、Co-Al-O膜では、スパッタガス圧よりはfoが支配的に見えるが、Co-Al-N膜では、スパッタガス圧が支配的に見える。

#### 4-2-3) 保磁力と成膜条件との関係

図4-5には、Co-Al-O膜とCo-Al-N膜の保磁力の成膜条件依存性を示す。Co-Al-O膜の保磁力は5mTorr, 1.8%O<sub>2</sub> 付近の狭い成膜条件で10 Oe以下の小さな値を示す。この結果は、Co-Al-O膜では軟磁性が発現する特定の構造や形態が狭い成膜条件でのみ実現していることを意味している。一方、Co-Al-N膜は、多少のばらつきはあるものの、広範囲



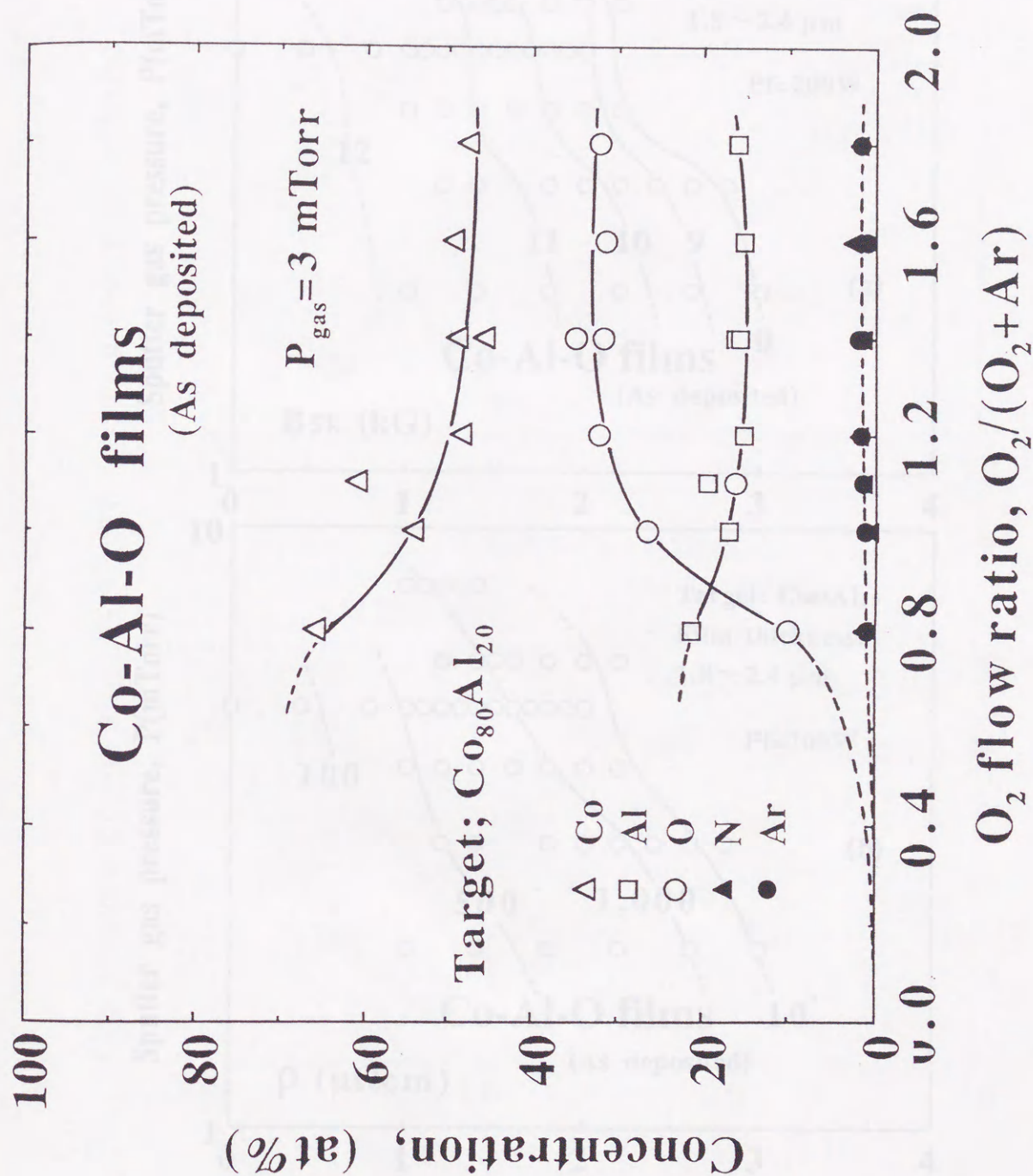


図4-2、Co-Al-O膜の成膜時のスパッタガス中の $\text{O}_2$ ガス流量比を変化させたときの膜中に含まれる各元素の濃度。



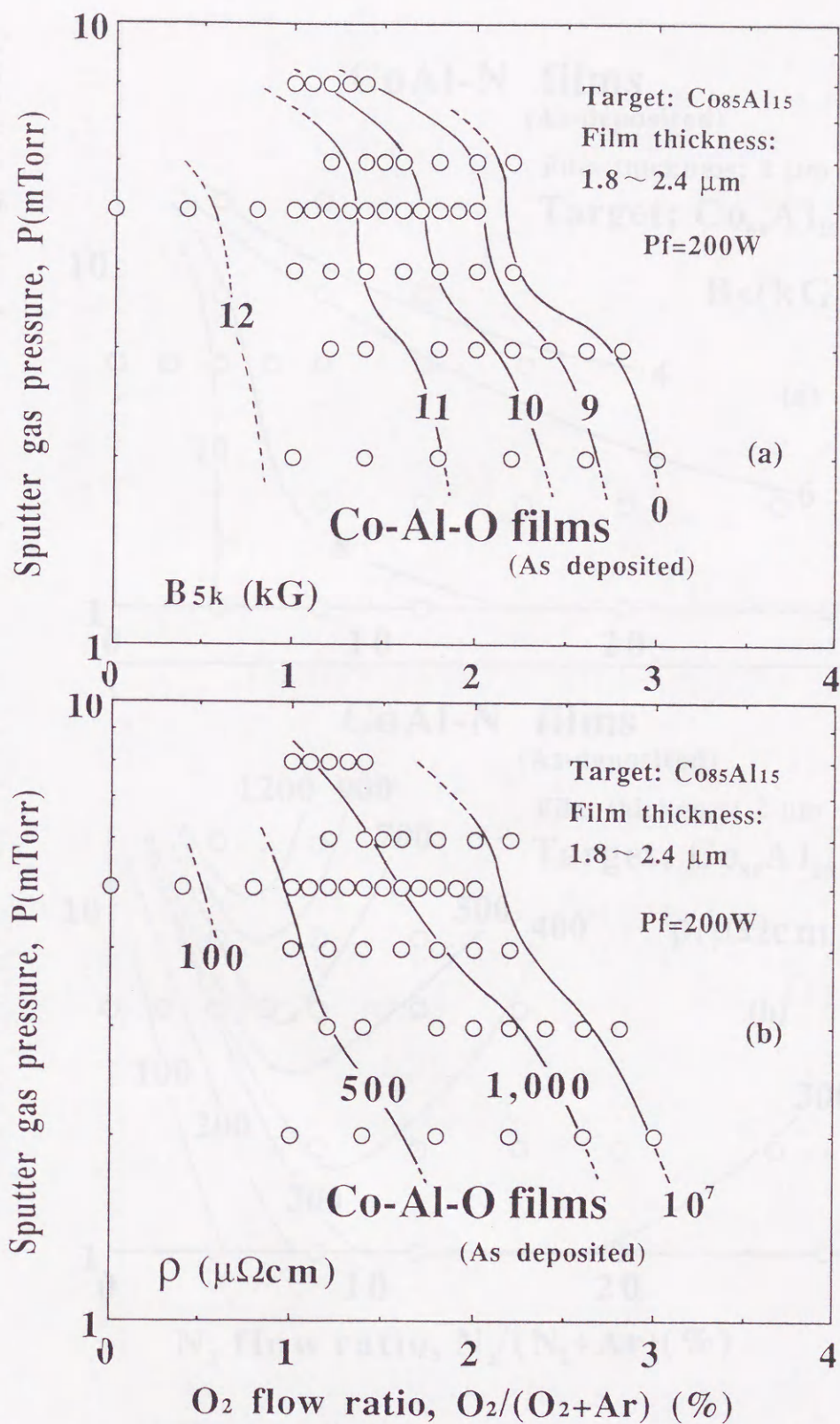


図4-3、Co-Al-O膜の成膜条件（スパッタガスと $O_2$ ガス流量比）と飽和磁束密度(a)と電気抵抗率(b)との関係。



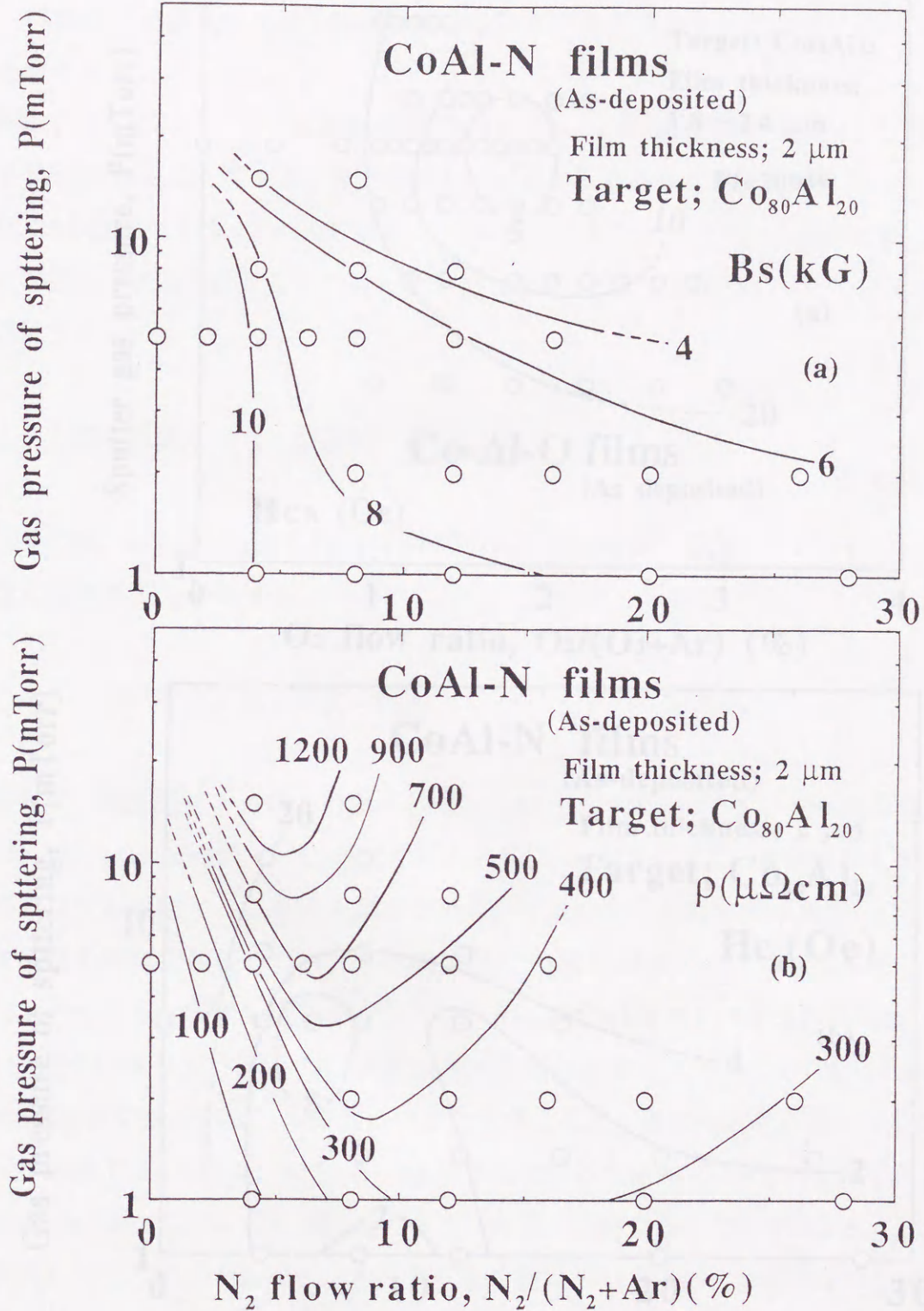


図 4-4、Co-Al-N膜の成膜条件（スパッタガスと $\text{N}_2$ ガス流量比）と飽和磁束密度(a)と電気抵抗率(b)との関係。



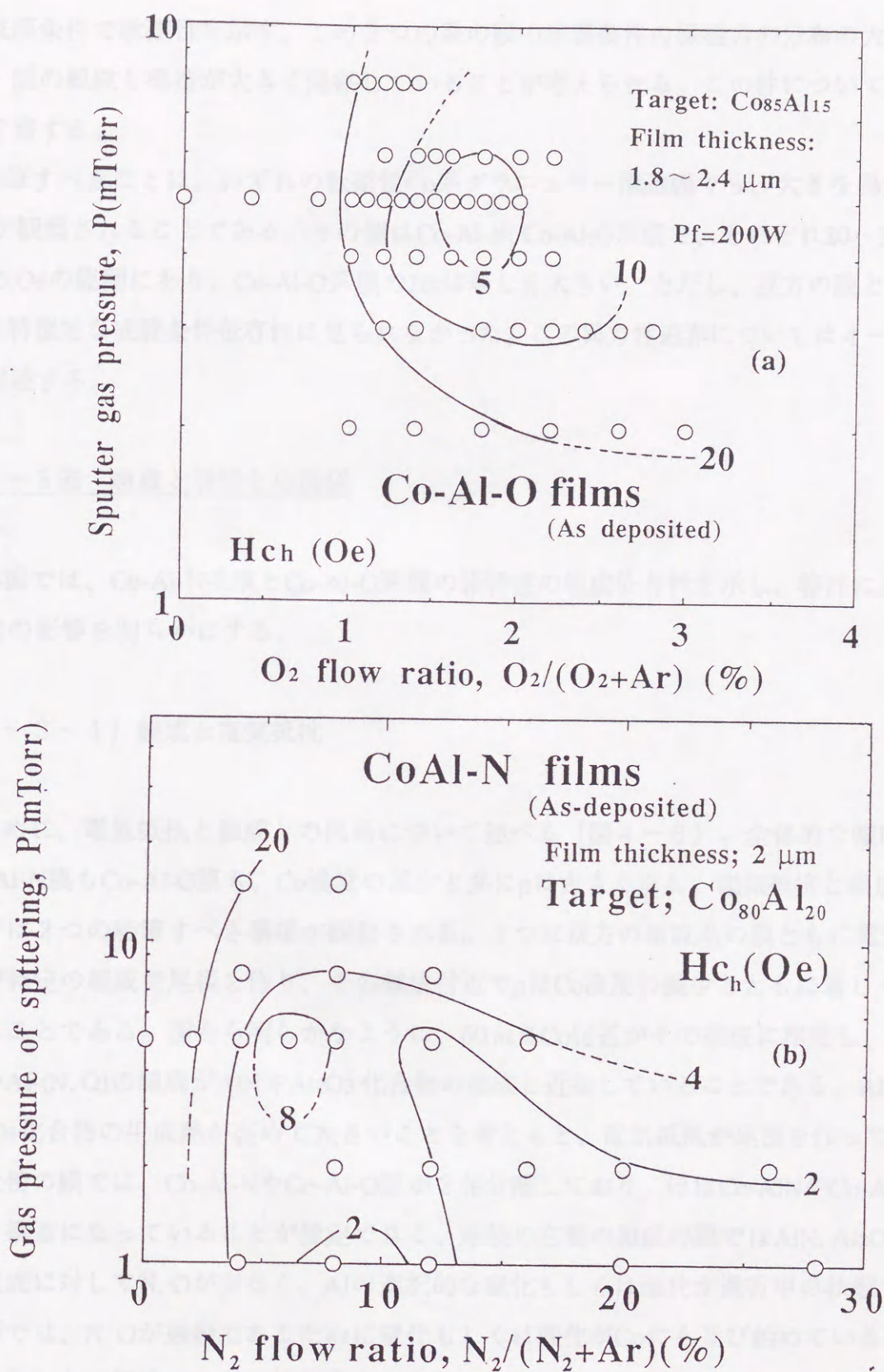


図 4-5、Co-Al-O膜(a)とCo-Al-N膜(b)の成膜条件（スパッタガスと $\text{N}_2$ ガス流量比）と保磁力との関係。



の成膜条件で軟磁性を示す。この2つの系の膜の成膜条件の保磁力の分布の大きな差には、膜の組成と構造が大きく関係していることが考えられる。この件については第6章で考察する。

特筆すべきことは、いずれの軟磁性Co系グラニューラー構造膜でも、大きな異方性磁界、 $H_k$ が観察されることである。その値はCo-Al-N, Co-Al-O系膜で、それぞれ20~35 Oe、70~95 Oeの範囲にあり、Co-Al-O系膜の $H_k$ は著しく大きい。ただし、双方の膜とも、 $H_k$ には特徴的な成膜条件依存性は見られなかった。この異方性磁界については4-3-2)で詳述する。

#### 4-3節 組成と特性との関係

本節では、Co-Al-N系膜とCo-Al-O系膜の諸特性の組成依存性を示し、特性に及ぼす各元素の影響を明らかにする。

##### 4-3-1) 組成と電気抵抗

初めに、電気抵抗と組成との関係について述べる(図4-6)。全体的な傾向としてCo-Al-N膜もCo-Al-O膜も、Co濃度の減少と共に $\rho$ は大きくなる。電気抵抗と組成との関係では2つの特筆すべき事項が観察される。1つは双方の組成系の膜ともに電気抵抗の値が特定の組成で尾根を作り、その組成付近で $\rho$ はCo濃度の減少とともに著しく大きくなることである。図から明らかなように、60 at.%Co付近がその組成に相当し、尾根に近いAl-(N, O)の組成が $AlN$ や $Al_2O_3$ 化合物の組成と近接していることである。 $AlN$ や $Al_2O_3$ 化合物の生成熱が極めて大きいことを考えると、電気抵抗が尾根を作っている組成近傍の膜では、Co-Al-NやCo-Al-O膜が2相分離しており、ほぼCo-AlNやCo-Al $_2$ O $_3$ のような構造になっていることが推定できる。尾根の左側の組成の膜では $AlN$ ,  $Al_2O_3$ 化学量論組成に対してN, Oが少なく、Alの選択的な窒化もしくは酸化が進行中の状態であり、右側では、N, Oが過剰であるために窒化もしくは酸化がCoにも及び始めている膜を示していることが推察できる。特記事項のもう一つはCo-Al-NとCo-Al-O膜との $\rho$ の絶対値の差異である。Co-Al-N系膜では、 $\rho$ の変化量はそれほど小さくなく、組成を変化させても、高々1桁であるのに対して、Co-Al-O系膜では、その変化量は5桁にも達する。こ



# Co-Al-N films

# Co-Al-O films

(As deposited)

P=5 mTorr  
Pf=200 W

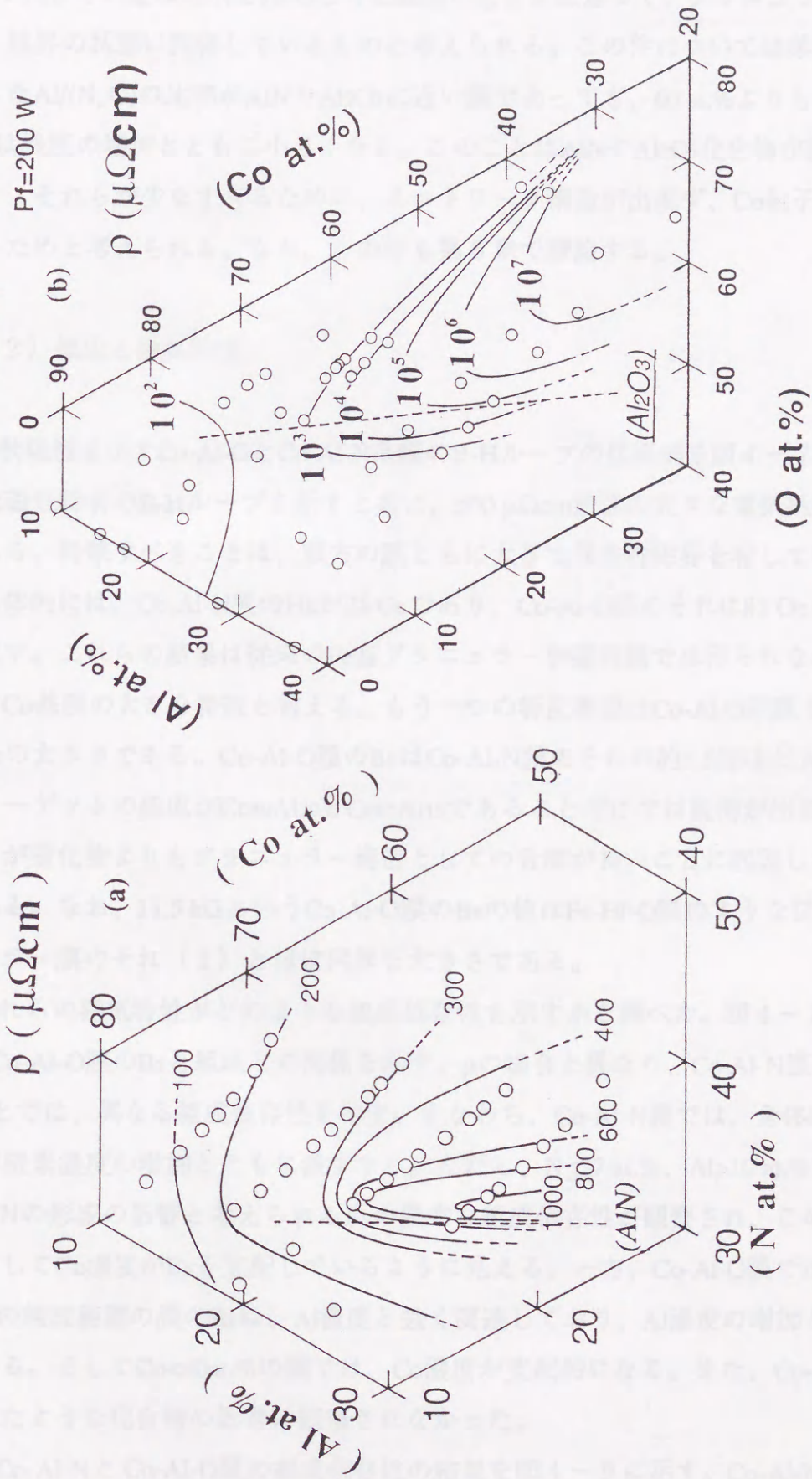


図4-6、Co-Al-N膜(a)とCo-Al-O膜(b)の電気抵抗率の組成依存性。



のような $\rho$ の大きさの差はAl-NとAl-Oとの生成熱の大きさに基づく、グラニューラー構造、すなわち、粒界の状態に関係しているものと考えられる。この件については第6章で考察する。またAl/(N, O)の比率がAlNやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近い膜であっても、60 at.%よりも高いCo濃度の膜の $\rho$ は濃度の増加とともに小さくなる。このことはAlNやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化合物が膜中に形成されても、それらが少なすぎるために、ネットワーク構造が出来ず、Co粒子同士が接触しているためと考えられる。なお、この件も第6章で議論する。

#### 4-3-2) 組成と磁気特性

初めに、軟磁性を示すCo-Al-OとCo-Al-N系膜のB-Hループの代表例を図4-7に示す。双方とも軟磁性特有のB-Hループを示すと共に、500  $\mu\Omega\text{cm}$ 前後の大きな電気抵抗を保持する膜である。特筆すべきことは、双方の膜ともに大きな異方性磁界を有していることである。具体的には、Co-Al-N膜のH<sub>k</sub>が28 Oeであり、Co-Al-O膜のそれは83 Oeという大きな値を示す。これらの結果は従来のFe基グラニューラー軟磁性膜では得られなかった結果であり、Co基膜の大きな特徴と言える。もう一つの特記事項はCo-Al-O系膜とCo-Al-N系膜とのB<sub>s</sub>の大きさである。Co-Al-O膜のB<sub>s</sub>はCo-Al-N膜のその約1.5倍ほど大きい。この差はターゲットの組成がCo<sub>80</sub>Al<sub>20</sub>とCo<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>であることだけでは説明が出来ず、酸化物のほうが窒化物よりもグラニューラー構造としての分離が良いことに起因しているものと思われる。なお、11.5 kGというCo-Al-O膜のB<sub>s</sub>の値はFe-Hf-O膜のような従来のFe基グラニューラー膜のそれ(1)とほぼ同等な大きさである。

次に、これらの磁気特性がどのような組成依存性を示すかを調べた。図4-8にはCo-Al-NとCo-Al-O膜のB<sub>s</sub>と組成との関係を示す。 $\rho$ の場合と異なり、Co-Al-N膜とCo-Al-O膜とでは、異なる組成依存性を示す。すなわち、Co-Al-N膜では、全体的な傾向としてB<sub>s</sub>は窒素濃度の増加とともに減少する。ただし、N $\leq$ 27 at.%、Al $\geq$ 10 at.%の組成の膜では、AlNの形成の影響と考えられるB<sub>s</sub>の異常な組成依存性が観察され、この組成域では、主としてCo濃度がB<sub>s</sub>を支配しているように見える。一方、Co-Al-O膜では、Co $>$ 40 at.%の組成範囲の膜のB<sub>s</sub>は、Al濃度と強く関連しており、Al濃度の増加と共に単調に減少する。そしてCo $<$ 40 at.%の膜では、Co濃度が支配的になる。また、Co-Al-N膜で観察されたような化合物の影響は観察されなかった。

保磁力のCo-Al-NとCo-Al-O膜の組成依存性の結果を図4-9に示す。Co-Al-N系膜で



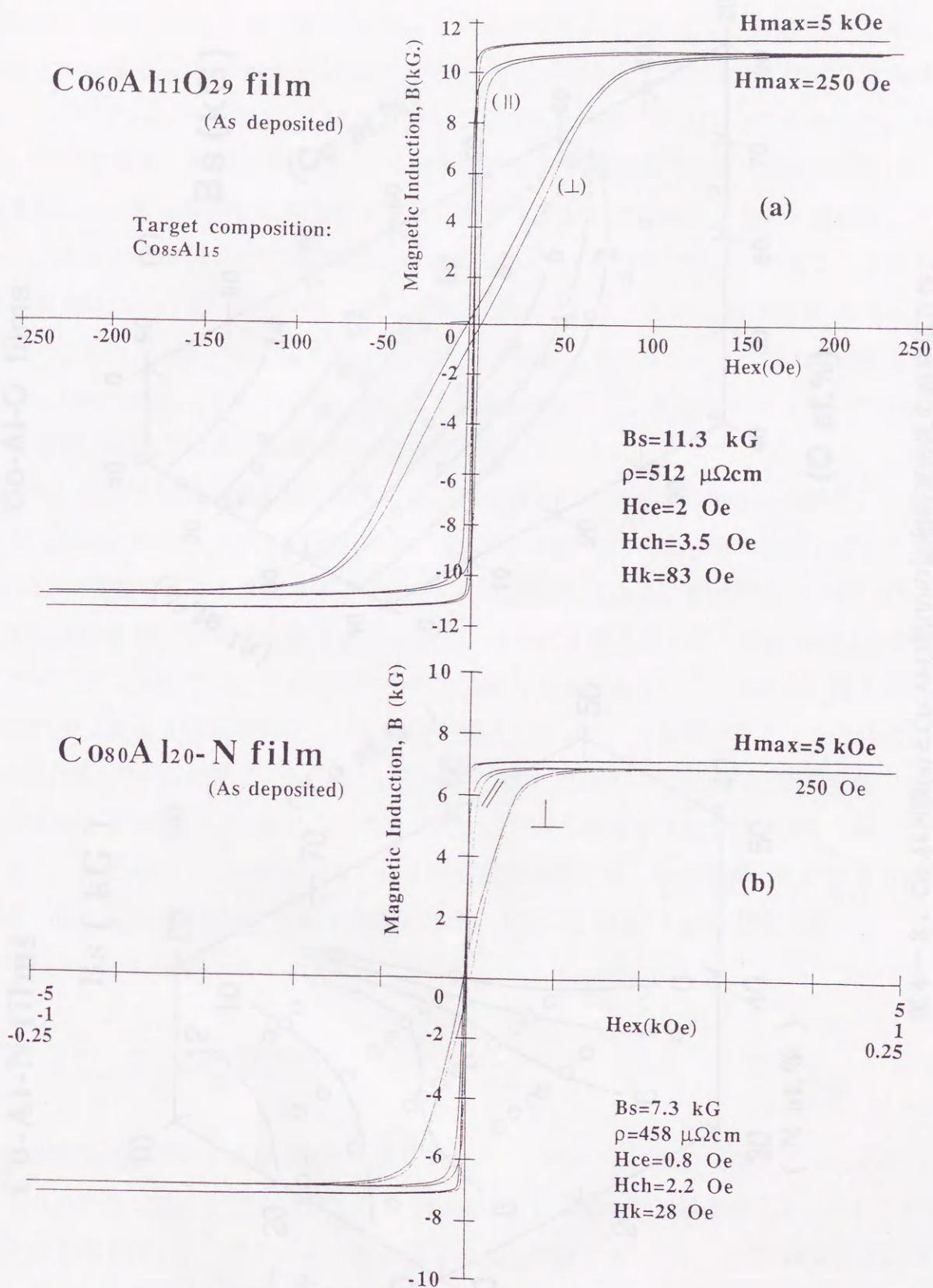
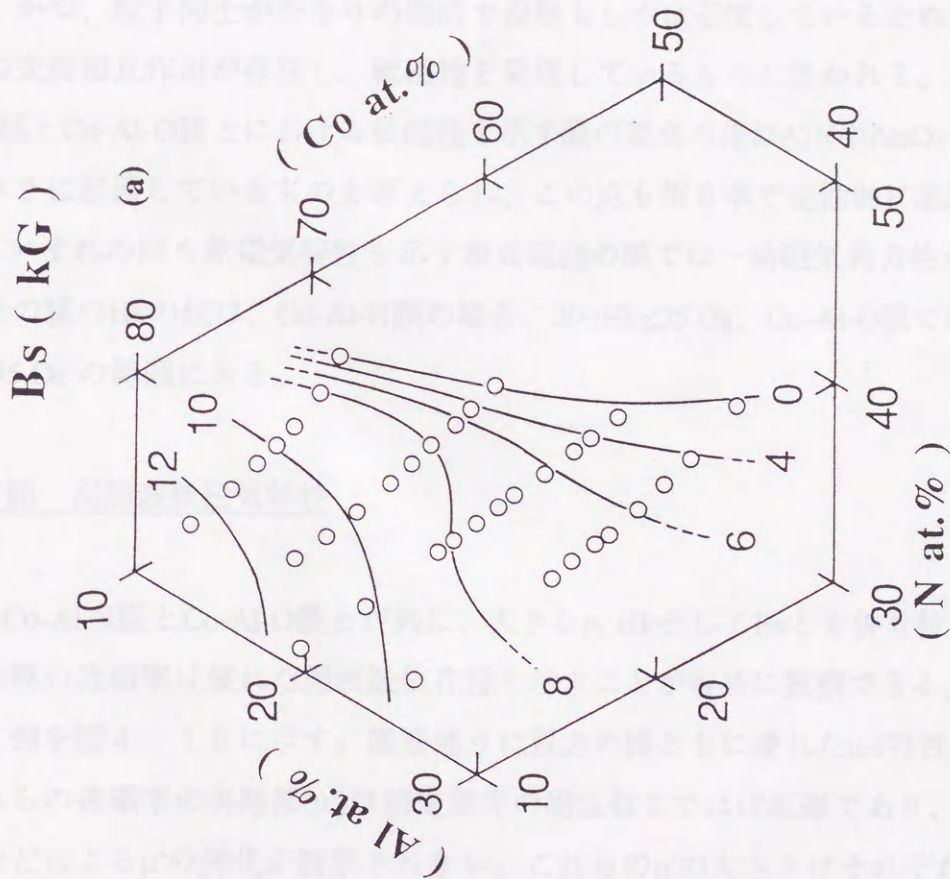


図 4-7、Co-Al-O膜(a)とCo-Al-N膜(b)の室温でのB-Hヒステリシスループ。



# Co-Al-N films



# Co-Al-O films

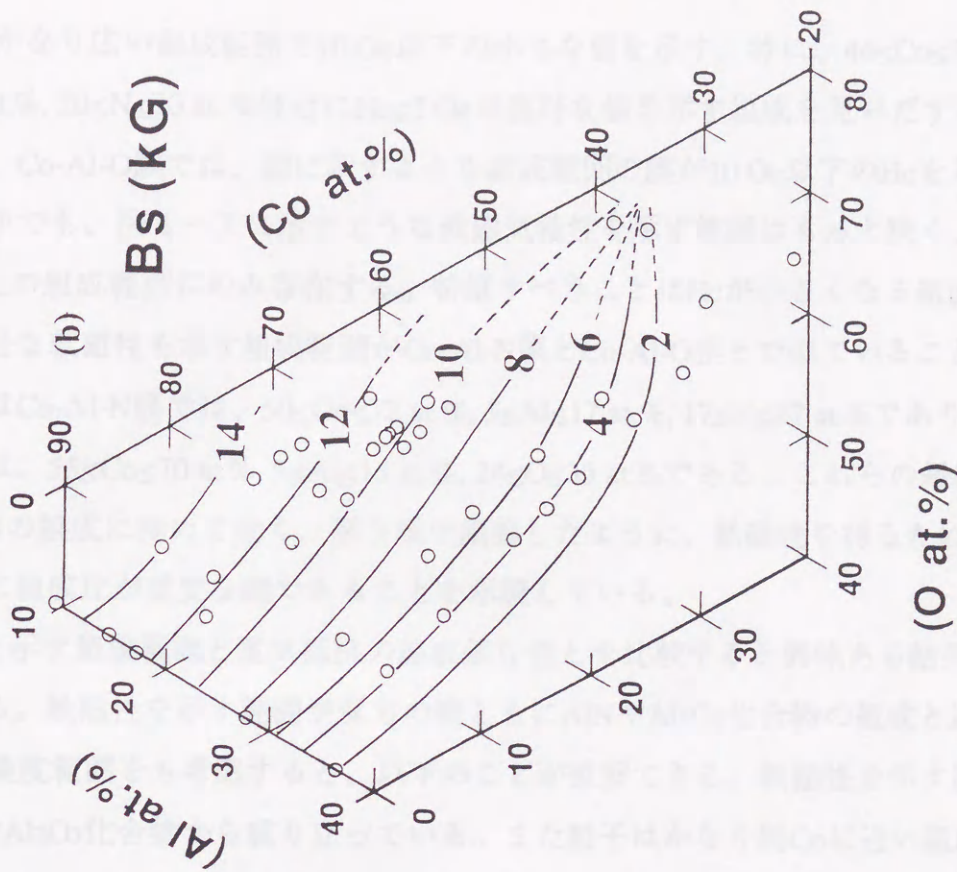


図4-8、Co-Al-N膜(a)とCo-Al-O膜(b)の飽和磁束密度の組成依存性。



は、 $H_c$ はかなり広い組成範囲で10 Oe以下の小さな値を示す。特に、 $46 \leq \text{Co} \leq 74 \text{ at.}\%$ ,  $7 \leq \text{Al} \leq 26 \text{ at.}\%$ ,  $20 \leq \text{N} \leq 30 \text{ at.}\%$ 付近に $H_c \leq 2 \text{ Oe}$ の良好な値を示す組成を見いだすことが出来た。一方、Co-Al-O膜では、図に示すような組成範囲の膜が10 Oe以下の $H_c$ を示す。ただし、その中でも、図4-7に示すような軟磁気特性を示す範囲はもっと狭く、約14 at.%Al以上の組成範囲にのみ存在する。特筆すべきことは $H_c$ が小さくなる組成が、すなわち、良好な軟磁性を示す組成範囲がCo-Al-N膜とCo-Al-O膜とで似ていることである。その組成はCo-Al-N膜では、 $50 \leq \text{Co} \leq 72 \text{ at.}\%$ ,  $5 \leq \text{Al} \leq 17 \text{ at.}\%$ ,  $17 \leq \text{N} \leq 27 \text{ at.}\%$ であり、Co-Al-O膜のそれは、 $55 \leq \text{Co} \leq 70 \text{ at.}\%$ ,  $5 \leq \text{Al} \leq 15 \text{ at.}\%$ ,  $24 \leq \text{O} \leq 35 \text{ at.}\%$ である。これらの組成範囲は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ の組成に極めて近く、第3章で議論したように、軟磁性を得るためには生成熱と同様に組成比が重要な鍵であることを示唆している。

軟磁性を示す組成範囲と電気抵抗の組成依存性とを比較すると興味ある結果を得ることが出来る。軟磁性を示す範囲が双方の膜ともに $\text{AlN}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の組成と近いこと、かつCoの濃度範囲をも考慮すると、以下のことが推察できる。軟磁性を示す膜では、粒子が $\text{AlN}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物から成り立っている。また粒子はかなり純Coに近い組成になっており、かつ、粒子同士がかなりの個所で接触もしくは近接しているため、粒子間には強磁性の交換相互作用が存在し、軟磁性を発現しているものと思われる。上で述べたCo-Al-O膜とCo-Al-N膜とにおける軟磁性を示す膜の組成の差は $\text{AlN}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の生成熱の大きさに起因しているものと考えられ、この点も第6章で定性的に議論する。

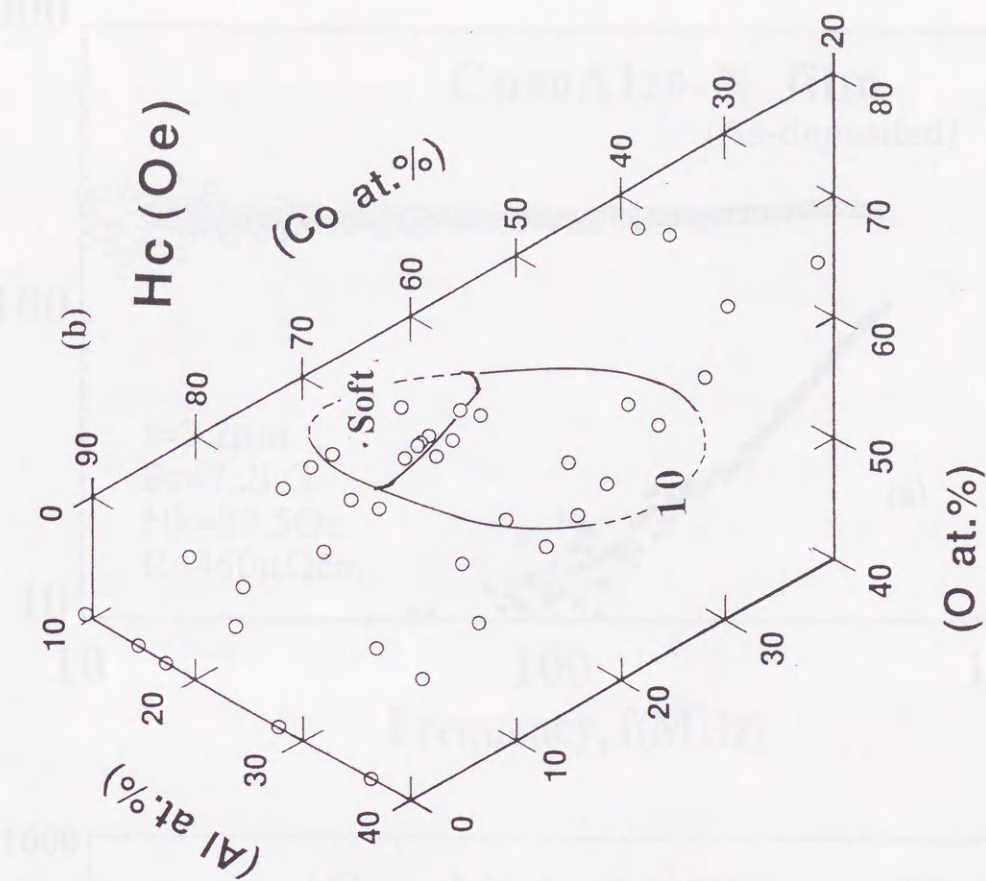
また、いずれの膜も軟磁気特性を示す組成範囲の膜では一軸磁気異方性が付与されており、その膜の $H_k$ の値は、Co-Al-N膜の場合、 $20 \leq H_k \leq 35 \text{ Oe}$ 、Co-Al-O膜では、 $70 \leq H_k \leq 95 \text{ Oe}$ の範囲にある。

#### 4-4節 高周波軟磁気特性

軟磁性Co-Al-N膜とCo-Al-O膜とが共に、大きな $\rho$ ,  $H_k$ そして $B_s$ とを併せ持つことから、それらの膜の透磁率は優れた周波数依存性を示すことが容易に推察できる。それらの代表的な1例を図4-10に示す。推察通りに双方の膜ともに優れた $\mu$ - $f$ 特性を示す。特に、それらの透磁率の実数部( $\mu'$ )は測定限界の周波数まではほぼ直線であり、共鳴や渦電流損失などによる $\mu'$ の劣化が観察されない。これらの $\mu'$ の大きさはそれぞれの膜の $B_s/H_k$ と一致しており、双方の膜ともに一軸磁気異方性が明瞭に付与されていることが



# Co-Al-O films



# Co-Al-N films

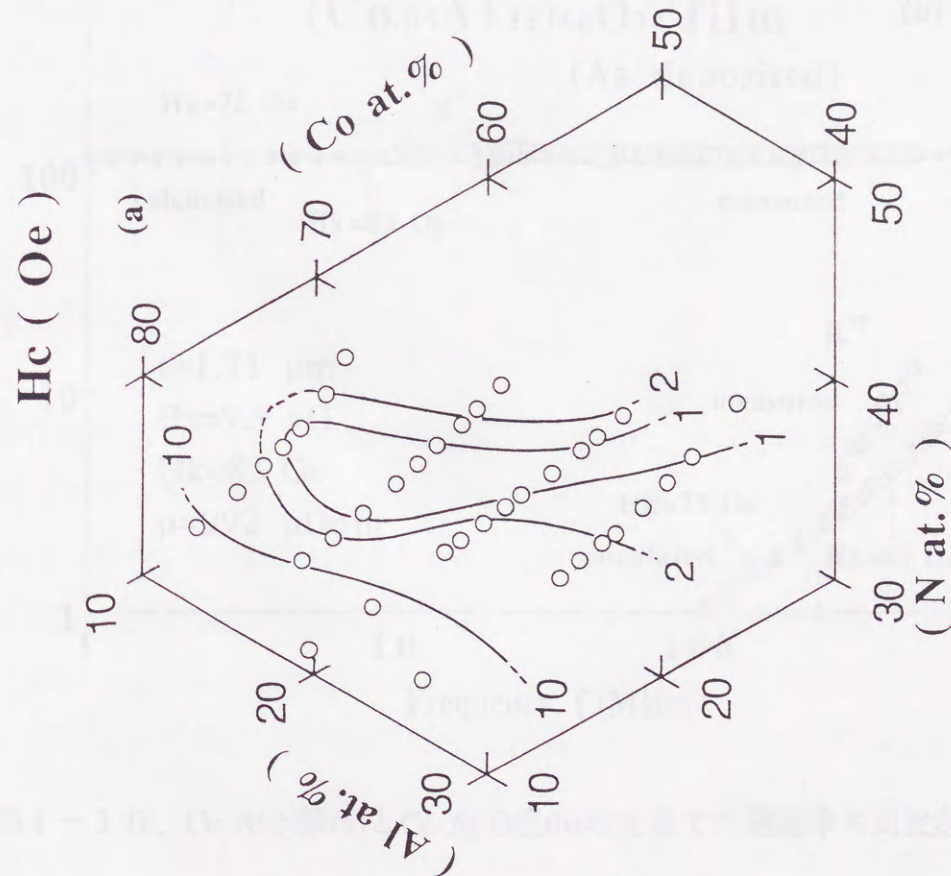


図4-9、Co-Al-N膜(a)とCo-Al-O膜(b)の保磁力の組成依存性。



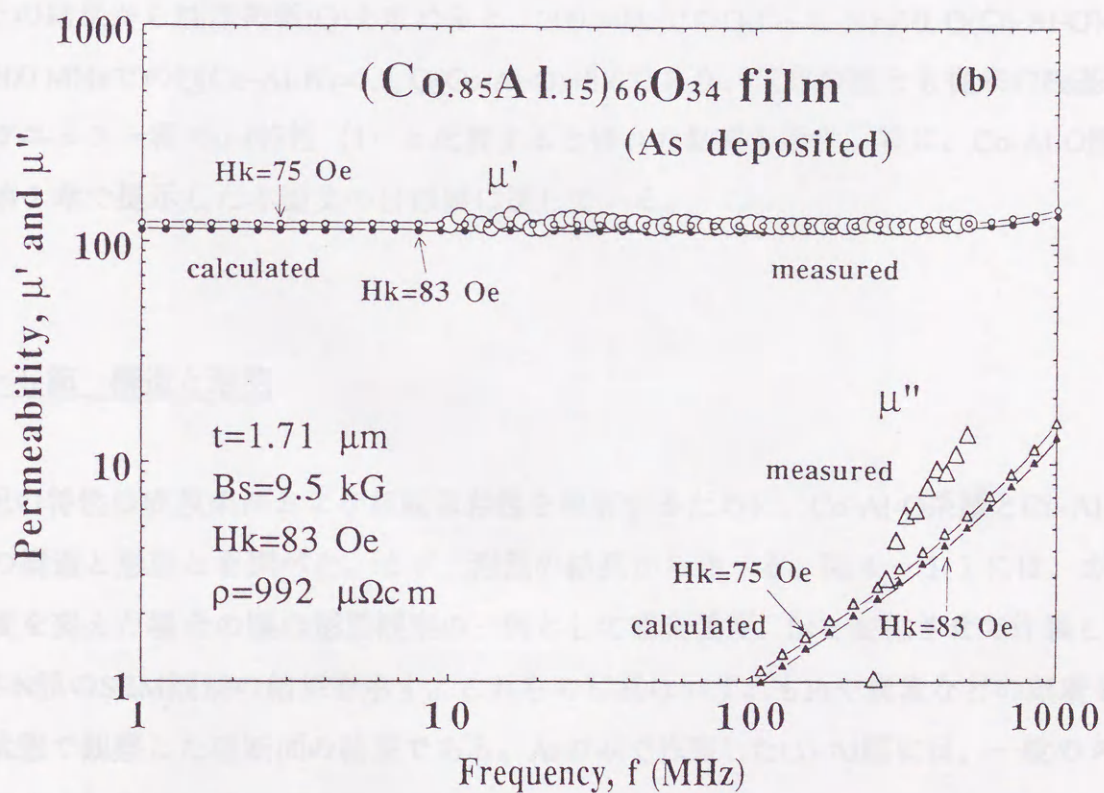
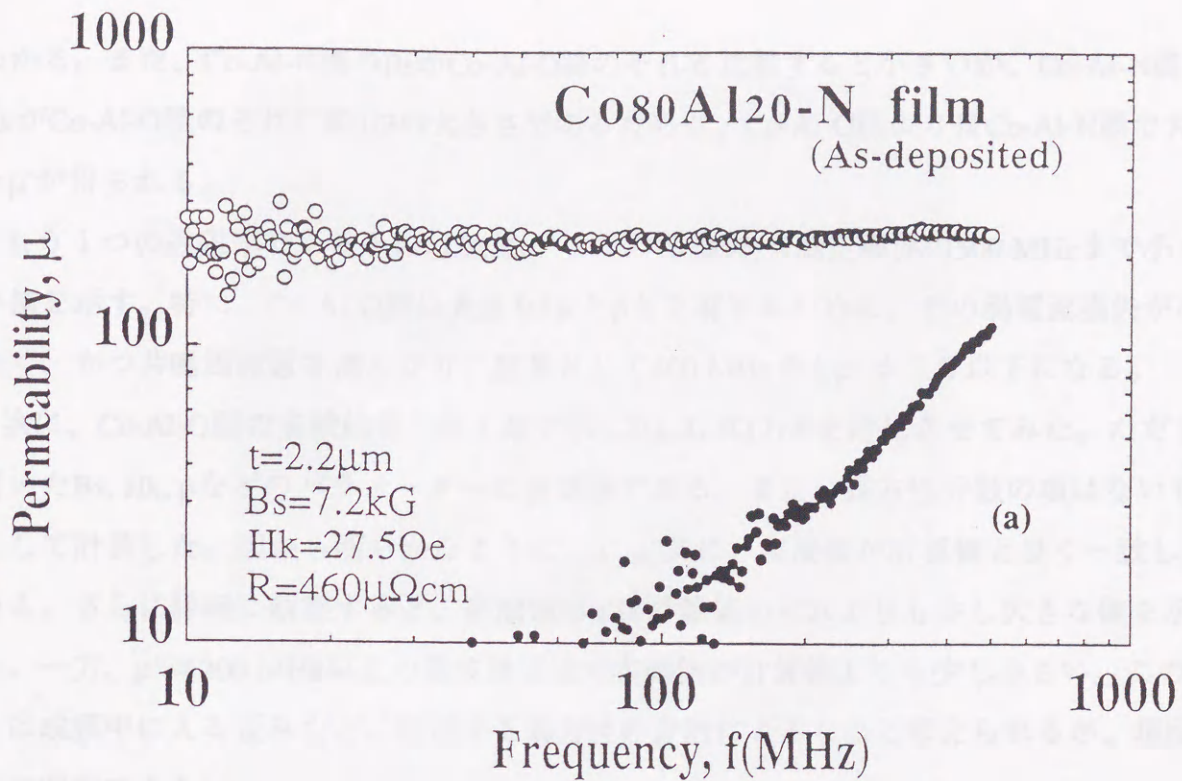


図4-10、Co-Al-N膜(a)とCo-Al-O膜(b)の室温での透磁率の周波数依存性。



わかる。また、Co-Al-N膜のBsがCo-Al-O膜のそれと比較すると小さいが、Co-Al-N膜のHkがCo-Al-O膜のその約1/3の大きさであるために、Co-Al-O膜よりはCo-Al-N膜で大きな $\mu'$ が得られる。

もう1つの透磁率であるその虚数部( $\mu''$ すなわち損失)も測定限界の500 MHzまで小さい値を示す。特に、Co-Al-O膜は大きなHkと $\rho$ とを有するために、その渦電流損失が小さく、かつ共鳴周波数を高くなり、結果として500 MHzでも $\mu''$ は20以下になる。

次に、Co-Al-O膜の実験結果と第1章で示したL.L.式(2)とを対比させてみた。ただし、用いたBs, Hk,  $\rho$ などのパラメーターは実測値である。また、異方性分散の項はないものとして計算した。図から明らかなように、 $\mu'$ ,  $\mu''$ 共に、実測値が計算値と良く一致している。さらに詳細に観察すると、実測値の $\mu'$ は計算値のそれよりも少し大きな値を示した。一方、 $\mu''$ は200 MHz以上の周波数帯域で実測値が計算値よりも少し小さい。このことは成膜中に入る歪みなどに起因する異方性の分散によるものと考えられるが、現段階では明言できない。

以上の結果から性能指数(Q)を求めると、200 MHzでの $Q(\text{Co-Al-N})=10$ ,  $Q(\text{Co-Al-O})=60$ 、また500 MHzでの $Q(\text{Co-Al-N})=2.2$ ,  $Q(\text{Co-Al-O})=8.6$ であり、双方の膜とも従来のFe基軟磁性グラニュー膜の $\mu$ -f特性(1)と比較すると優れた結果を示す。特に、Co-Al-O膜の結果は第1章で提示した本論文の目標値に達している。

#### 4-5節 構造と形態

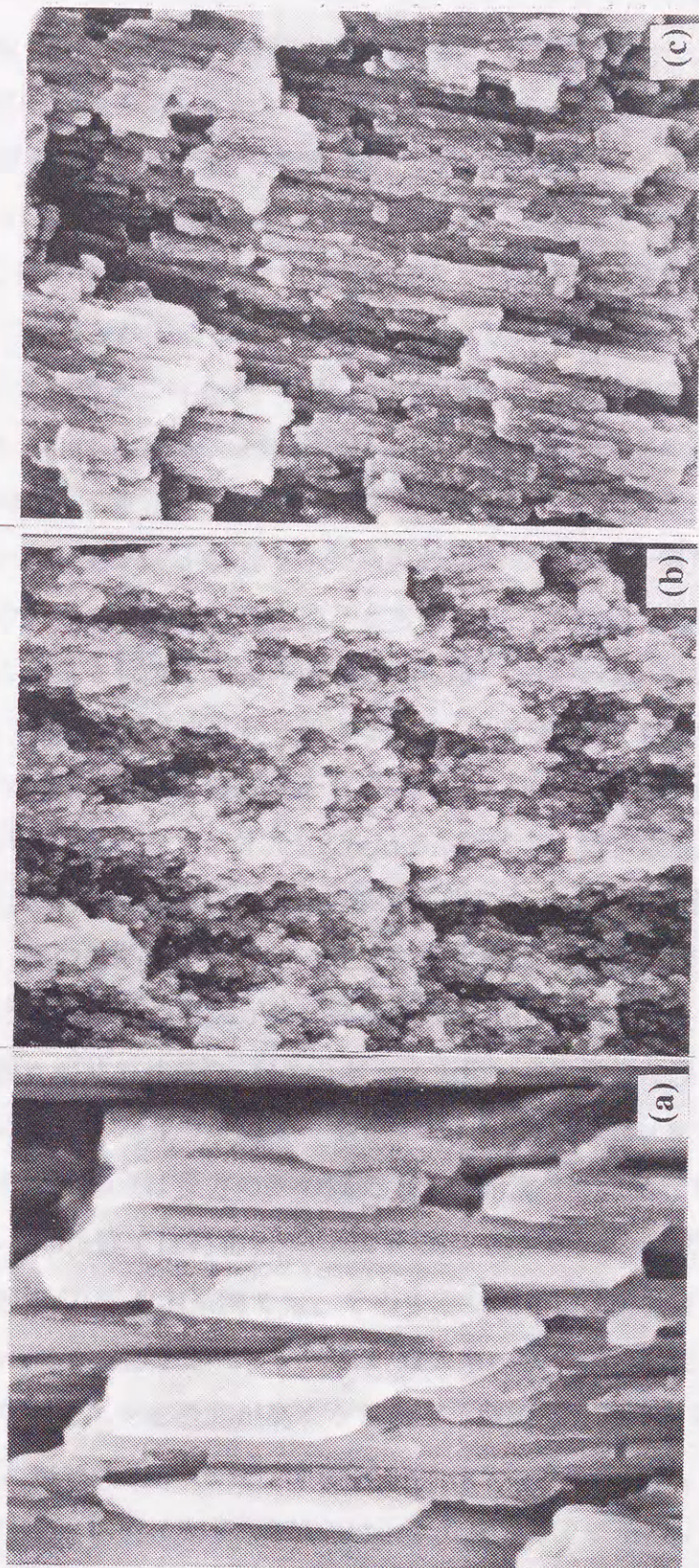
上記の特性の成膜条件および組成依存性を理解するために、Co-Al-O系膜とCo-Al-N系膜との構造と形態とを調べた。まず、形態の結果から述べる。図4-11には、ガス元素濃度を変えた場合の膜の形態観察の一例として窒素濃度、fNを変化させて作製したCo-Al-N膜のSEM観察の結果を示す。これらの写真はいずれもPtや炭素などの蒸着をしない状態で観察した破断面の結果である。Arのみで作製したCo-Al膜には、一般のスパッタ膜でよく観察される基板から膜面方向への微細な柱状構造が明瞭に観察される(図4-11(a))。スパッタガス中に適度な量の窒素ガスが混入すると、すなわち、適度な濃度の窒素を含む膜は、図4-11(b)に見られるように、膜厚方向にある程度の成長方向が観察されるものの、柱状構造はすっかりなくなってしまう、微細な粒子から構成さ



# Co-Al-N films

Target: Co75Al25 (As deposited)

0 300(nm)



Nitrogen  
concentration: 0(at.%)

24

36

図 4-11、N濃度の異なるCo-Al-N膜の破断面のSEMによる組織観察の結果。



構成される膜となる。過剰な窒素を含む膜では、再び、明瞭な柱状構造が現れるが、その中にも微細な粒子がある程度は観察される（図4-11(c)）。

このような組成や形態の変化に対して、Co-Al-O膜とCo-Al-N膜との構造がどのように変化するかを検討した。始めに全ての組成系の基本となる、Arガスのみで成膜した種々のAl濃度を有するCo-Al系膜の構造のXRDの結果を示す（図4-12）。状態図によれば、純Coの422°Cにある $\epsilon \leftrightarrow \alpha$ 変態点がCo-Al系合金ではAl濃度の増加とともに急激に低温にシフトすることが知られている（3）。スパッタリングのプロセスには、10<sup>8</sup>°C/秒台の急冷効果があるといわれているが、Co<sub>90</sub>Al<sub>10</sub>の膜でも、まだ低温のhcp相が残っており、Co<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>膜で始めて(111)配向のfcc相の単相になる。そしてAl濃度の増加と共に粒径は大きくなり、Co<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>膜で等方で、粒径の大きなfcc相が得られる。次にこれらの膜に酸素や窒素を添加したCo-Al-OとCo-Al-Nの3元系膜のXRDの結果の一例を、図4-13に示す。いずれの系の膜も、ガス元素の増加とともに、メインの(111)ピークは低くなり、かつ幅広になる。このことはガス元素の増加と共に膜の結晶粒径が著しく微細化してしまうことを意味し、SEMの観察結果と一致する。Co-Al-N膜では、fNを増加させても、図4-1に示すように膜中の窒素濃度はそれほど増加しなく、かつ図4-13(a)に見るように構造もそれほど変化しない。また、Co-Al-O系膜でも、酸素濃度の増加とともに膜は著しく微細化し、約30 at.%Oで $d < 50 \text{ \AA}$ の微粒子膜になる。膜中の酸素濃度が50 at.%以上の膜になると、膜の結晶構造は著しく変化し、比較的大きな粒径のCoの酸化物相になる。上記のXRDとはほぼ同じの結果が他の組成比のCo-Alのターゲットから得られる膜でも観察される。種々の組成比のCo-Alターゲットを用いて作製した膜についてXRDの結果を3元状態図に整理したものが図4-14である。Co-Alは15at.%Al付近でhcpからfccに変化するが、その転移点は双方の系の膜ともガス元素の増加とともに、低Al濃度側にシフトする。Co-Al-O系膜では約40 at.%Co以下ではCoの酸化物が観察されるが、本研究で行った成膜範囲でのCo-Al-N系膜では、そのような化合物は観測されない。なお、図中の粒径はScherrerの式から求めた。いずれの組成系の膜でも、粒径はガス元素濃度に強く依存しており、ガス元素濃度が高くなるほど、微細になる傾向を示す。ただ、Co-Al-O系膜では、約15at.%Oから粒径は100 Å以下になるのに対して、Co-Al-N系膜では、約20at.%N以上で100 Å以下になり、27%N付近より50 Å以下になる。

Scherrerの式から求められる粒径には膜の歪みの寄与も含んでいるために、得られる粒径の値は必ずしも正確ではない。得られた膜の正確な粒径とミクロな構造に関する知見



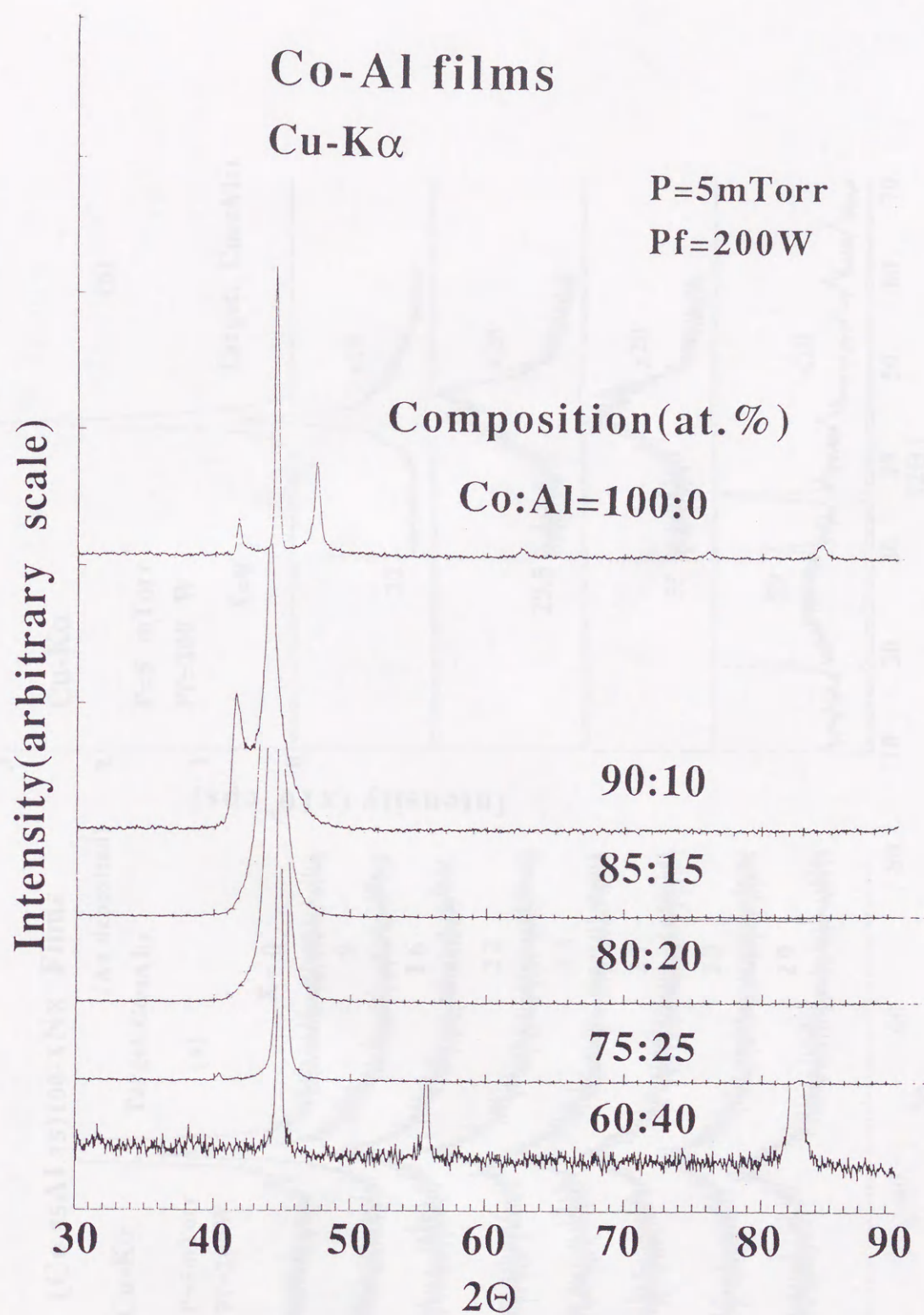


図 4 - 1 2、組成比を変えた場合のCo-Al膜のX線回析図形。



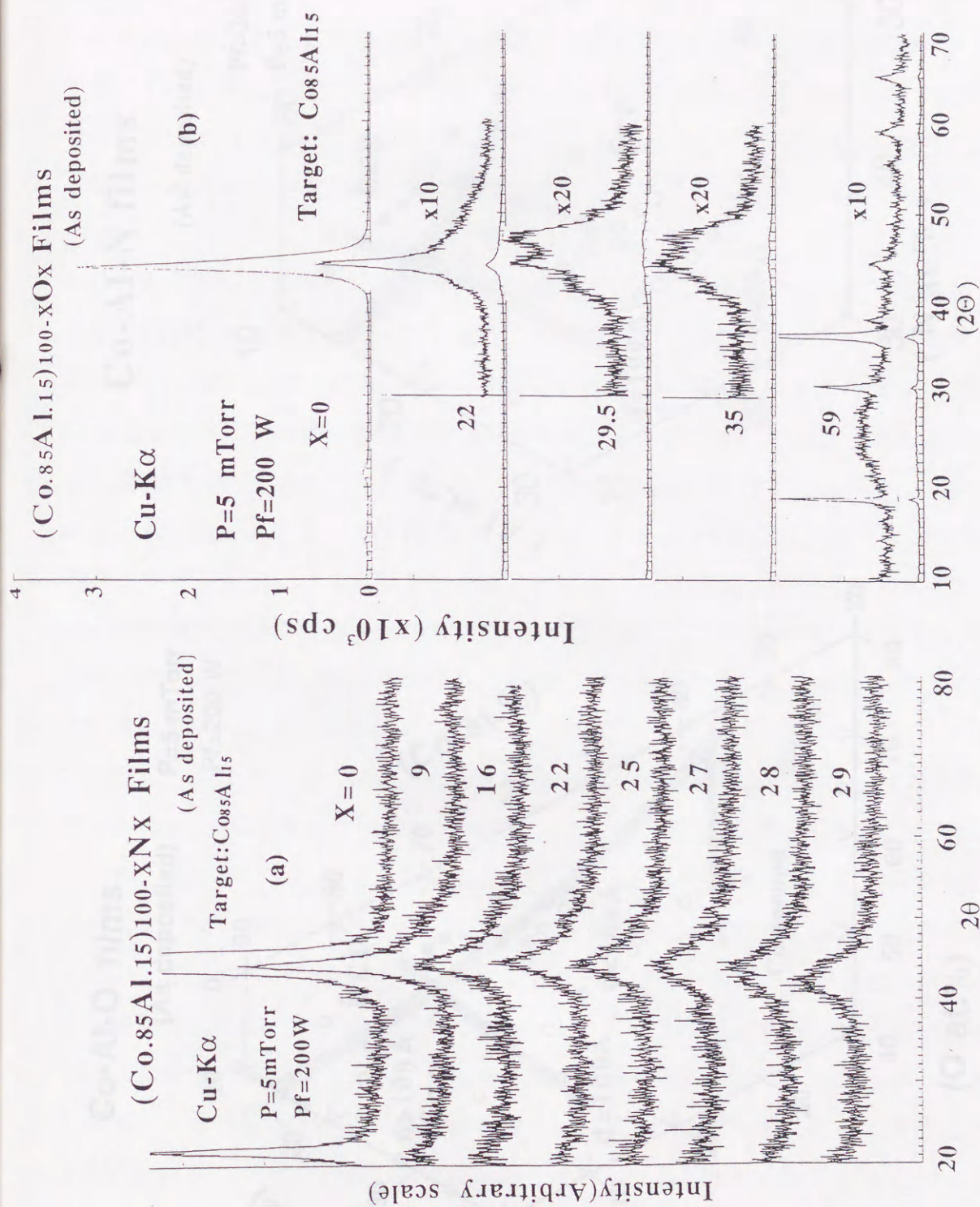


図 4-13、窒素濃度(a)、および酸素濃度(b)を変えた場合のCo-Al-N膜およびCo-Al-O膜のX線回析図形。

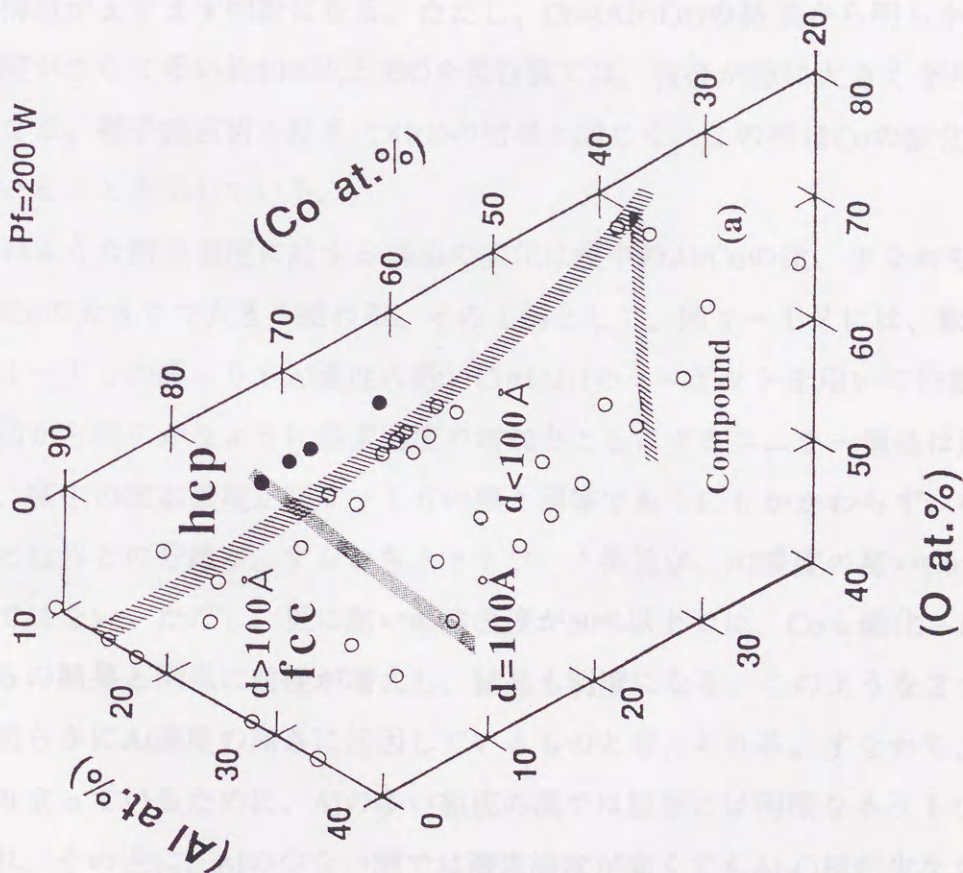


# Co-Al-O films

(As deposited)

P=5 mTorr

Pf=200 W



# Co-Al-N films

(As deposited)

Pf=200 W

P=5 mTorr

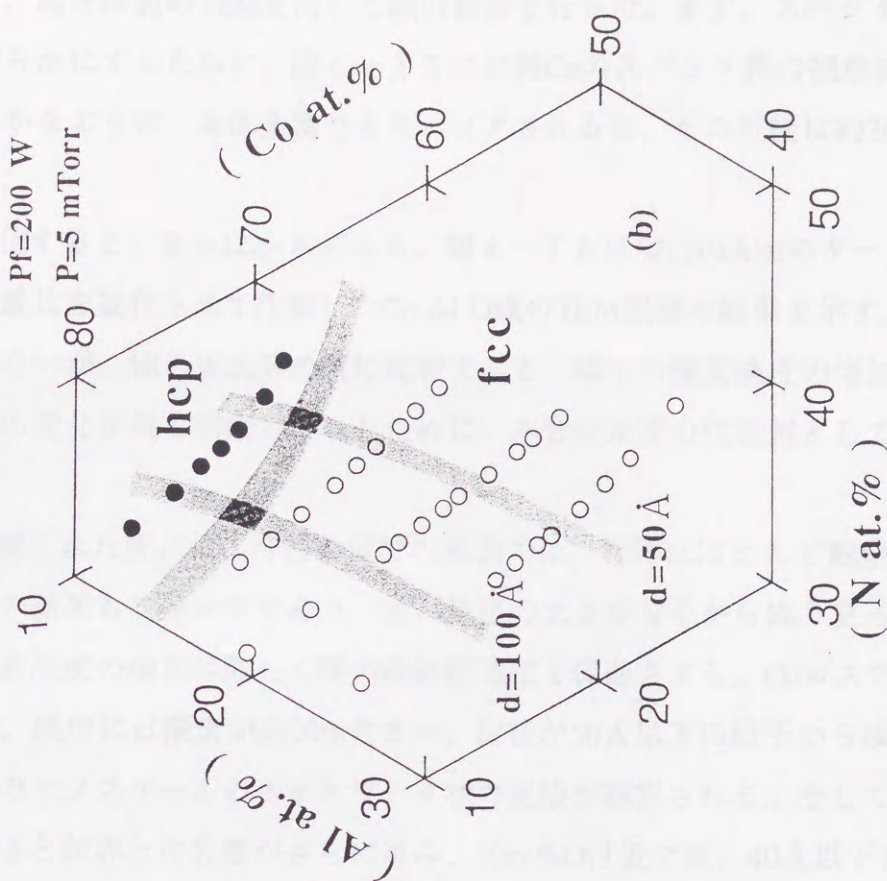


図4-14、Co-Al-O膜(a)とCo-Al-N膜(b)の構造の組成依存性。



を得るために、高分解能のTEMを用いて膜の観察を行った。まず、スパッタ成膜による急冷効果を明らかにするために、図4-15には純Coのスパッタ膜の観察結果を示す。結果から明らかなように、単体金属でもスパッタされると、その粒径は約30nmとかなり小さくなる。

それが合金化すると、さらに小さくなる。図4-16にはCo<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>のターゲットを用いて、かつ流量比を変化させて作製したCo-Al-O膜のTEM観察の結果を示す。本系膜は軟磁性を示さないが、他の組成系の膜に比較すると、膜中の酸素濃度の増加に伴うグラニューラー構造の変化が最も明瞭であったために、本合金系膜の代表例としてここに採用した。

Arのみで作製された膜には、今回の視野の範囲では、粒界はほとんど観察されず、かつ電子線回折の結果もシャープであり、膜は粒径の大きな粒子から成り立っていることがわかる。酸素濃度の増加は著しく膜の微細構造化を促進させる。O<sub>2</sub>ガスの流量比が1.0%になると、膜中には酸素が約20%含まれ、粒径が50Å以下の粒子から成るグラニューラー構造特有のナノスケールのネットワーク状の組織が観察される。そして酸素濃度の増加と共に粒子と粒界との分離がさらに進み、30at.%O付近では、40Å以下になり、グラニューラー構造がますます明瞭になる。ただし、Co<sub>34</sub>Al<sub>13</sub>O<sub>53</sub>の結果から明らかなように、酸素濃度がさらに多い約50%以上のOを含む膜では、粒径が急に大きくなり、かつ粒界が薄くなる。電子線回折の結果はXRDの結果と同じく、この相はCoの酸化物から成り立っていることを示している。

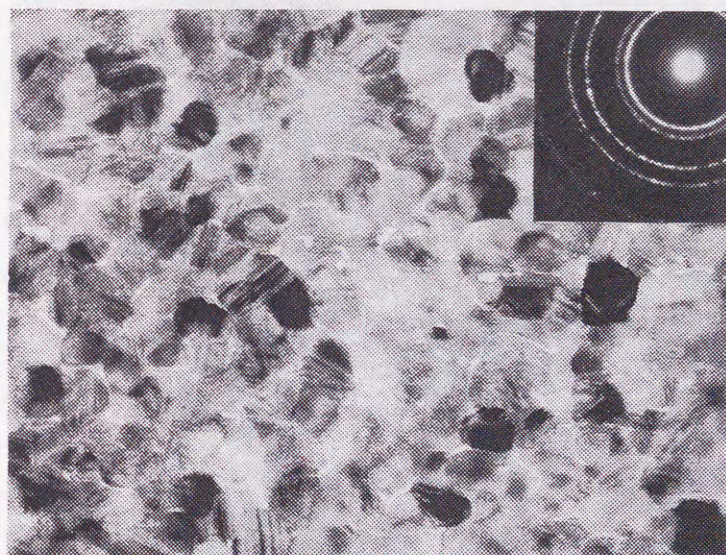
ただし、このような酸素濃度に対する構造の変化は膜中のAl/Coの比、すなわち、ターゲットのAl/Coの大きさで大きく変わる。その1例として、図4-17には、軟磁性を示した、図4-16の膜よりもAl濃度の低いCo<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>のターゲットを用いて作製した結果を示す。図から明らかなように酸素濃度の増加とともにグラニューラー構造は形成されてはいくが、膜中の酸素濃度が図4-16の膜と同等であるにもかかわらず、いずれの膜も微粒子と粒界との分離が、すなわちネットワーク構造が、Al濃度の高いCo<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>-O膜ほど明瞭ではない。ただし、更に高い酸素濃度が50%以上では、Coも酸化されるために図4-16の結果と同様に粒径が増大し、結晶も明瞭になる。このような2つの膜の構造の差は明らかにAl濃度の高さに起因しているものと考えられる。すなわち、粒界がAl-Oから成り立っているために、Alの多い組成の膜では粒界には明瞭なネットワーク構造が形成され、その逆に、Alの少ない膜では酸素濃度が高くてもAl-O相が少なくなるた



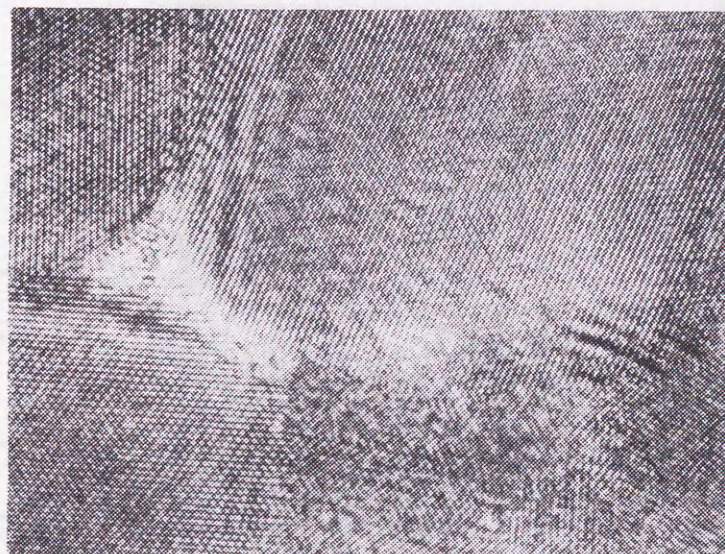
# Co film

(As deposited)

P=5 mTorr  
Pf=200 W



0 50 100(nm)



0 5 10(nm)

図4-15、Co膜のTEM観察像。



# Co-Al-O films

(As deposited)

P = 5 mTorr

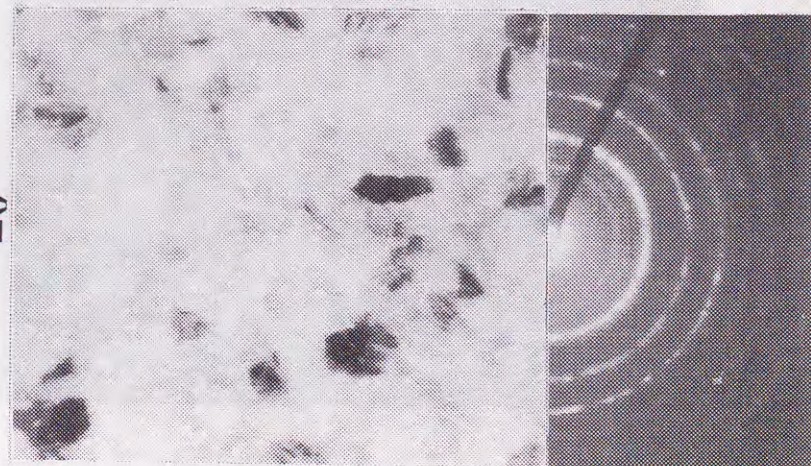
Pf = 200 W

Target: Co75Al25

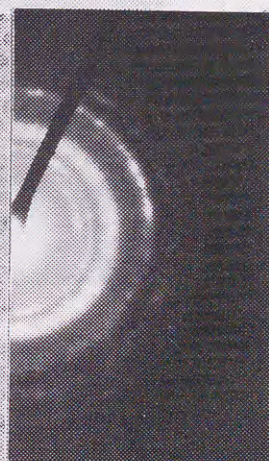
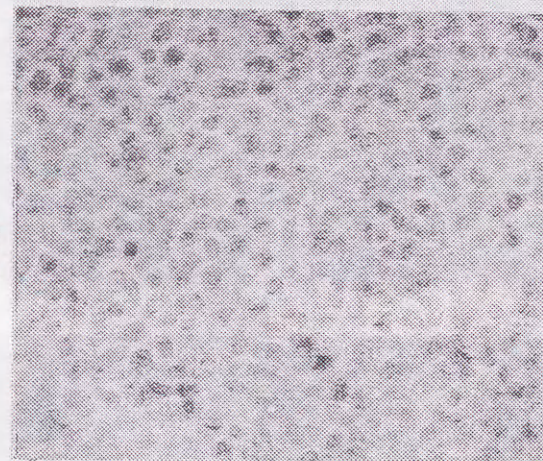
O<sub>2</sub> flow ratio (%)

=0

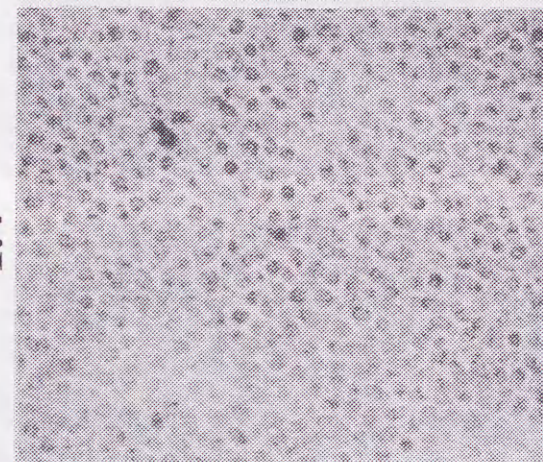
2.0 0 2.0 (nm)



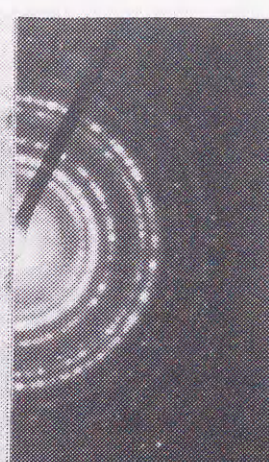
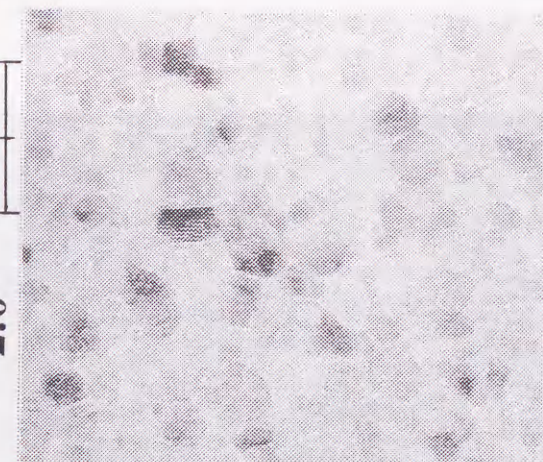
Co72Al28



Co58Al22O20



Co52Al20O28



Co34Al13O53

図 4-16、Co75Al25 ターゲットを用いて作製した、異なる酸素濃度の Co-Al-O 膜の TEM 観察像。



# Co-Al-O films

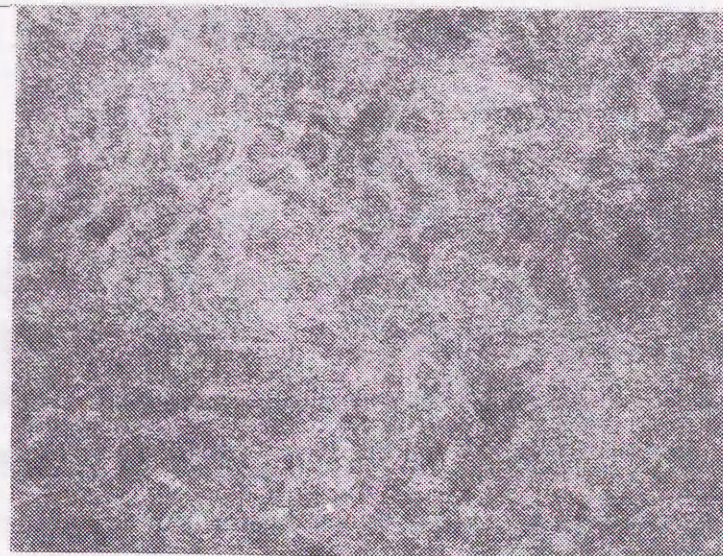
(As deposited)

P=5 mTorr  
Pf=200 W

0 10(nm)

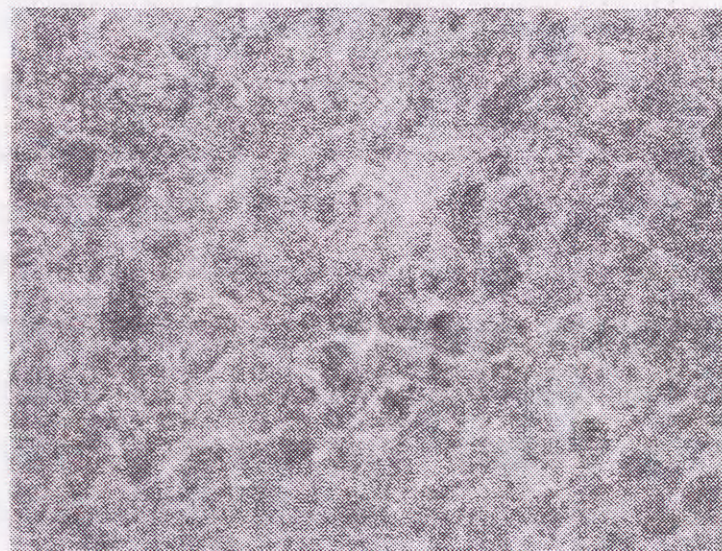


Target: Co85Al15



O<sub>2</sub> flow ratio(%)=0.8

Co65Al12O23



1.2

Co60Al10O30



2.0

Co35Al6O59

図4-17、Co85Al15ターゲットを用いて作製した、異なる酸素濃度のCo-Al-O膜のTEM観察像。



めに、図4-17のような結果になるものと考えられる。次にこの件に関して議論する。

前に述べたようにグラニューラー構造膜の軟磁気特性は、粒子の大きさや粒子間の距離の外に、粒子や粒界の物質組成が磁気特性を始めとする数々の物性の重要な支配因子となることが考えられる。そこでこれらのグラニューラー構造膜の粒子と粒界との物質の組成分析を試みた。図4-17に示す軟磁性を示す $\text{Co}_{85}\text{Al}_{15}$ ターゲットを用いて成膜した膜について分析を行ったが、図から明らかなように電子ビームの直径(約20Å)に対して粒界が薄くかつそれほど明瞭でないために、組成分析値には粒子と粒界との差を見いだすことが出来なかった。粒界と粒子の組成の違いを見いだすために、粒界と粒子との分離の比較的明瞭な $\text{Co}_{80}\text{Al}_{20}$ ターゲットを用いて作製した $\text{Co}_{57}\text{Al}_{12}\text{O}_{31}$ 膜の分析を行った。得られた結果を図4-18に示す。上段のTEM像は観察部分を指示している写真であり、写真中の数字で示した領域が分析を行った場所であり、奇数は粒子を、偶数は粒界を示している。中段のスペクトル図は $\mu\text{-EDX}$ の分析結果であり、下段のスペクトル図はEELSによる分析結果である。なお、EDXおよびEELSのスペクトルの結果はCoのピーク値で規格化している。図から明らかなように、AlとOのピークは粒界で強く、Coのピークは粒子で強いことが観察される。ただし、ビーム経が粒界の中と比較して大きいことの外に、ミクロに見たときの試料表面がかなり凸凹しているため、結果的にビームが散乱され周辺の粒界の情報まで取り込む。そのため、粒子のスペクトルにはCoの外に粒界からと思われるAlや酸素のスペクトルが観察される。同様に、粒界のスペクトルにも、粒子のものと思われるかなりの量のCoのスペクトルが観察される。上記の結果はあくまで定性的なものであるが、以下のことを示唆している。すなわち、粒子は主としてCo相からなっており、粒界はAl-O相から成り立っている。

次に軟磁性Co-Al-N膜の微細構造の観察の結果を示す。図4-19に示すTEM観察の結果は $\text{Co}_{80}\text{Al}_{20}$ ターゲットを用いて作製した結果である。図から明らかなように、膜はグラニューラー構造になっており、粒子の粒径はCo-Al-O膜のそれとほぼ同じ大きさである。しかし、ターゲット組成が $\text{Co}_{80}\text{Al}_{20}$ であるにもかかわらず、粒子と粒界物質との界面は $\text{Co}_{85}\text{Al}_{15}\text{-O}$ の結果よりさらに不明瞭になる。このことはAINの生成熱の大きさに関与しているものと考えられる。すなわち、AINの生成熱の大きさが $\text{Al}_2\text{O}_3$ のそれと比較して小さいために、純CoとAINとの相分離、すなわちグラニューラー構造の形成が充分でなく、このような結果になったと考えられる。

但し、粒界中でのAlの窒化のプロセスは、すなわち、AINの形成が確実におきている



# Co<sub>57</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>31</sub> film

(As deposited)

Target: Co<sub>80</sub>Al<sub>20</sub>

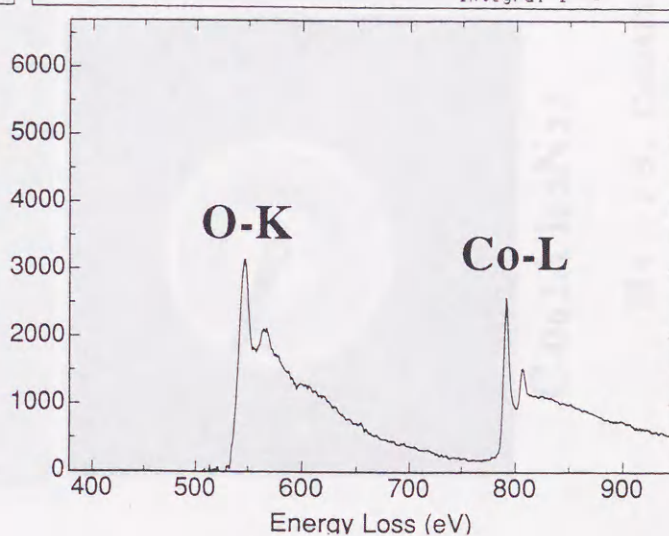
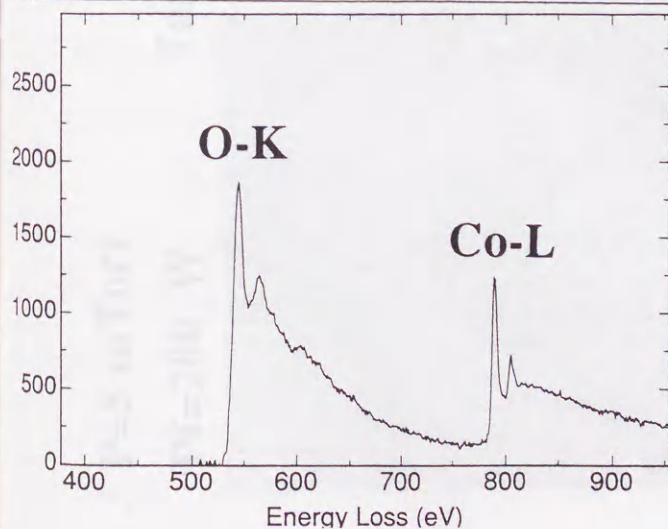
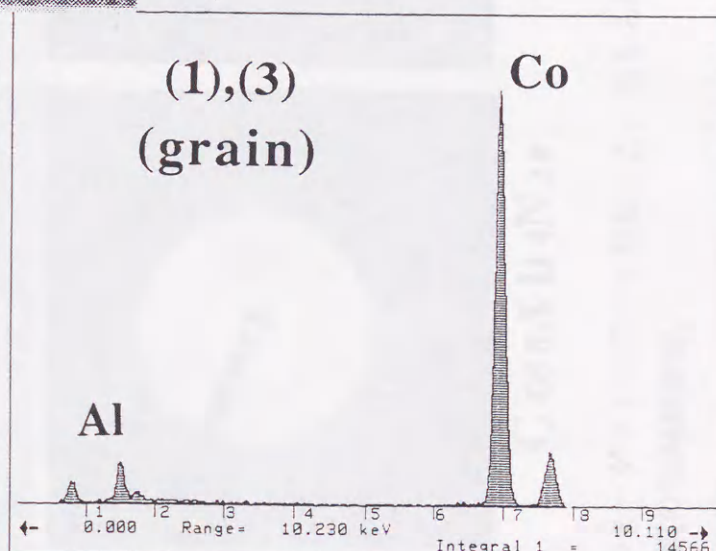
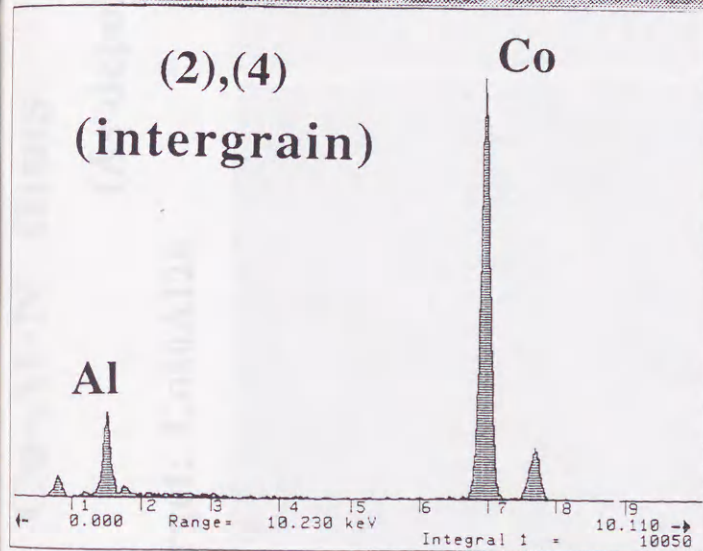
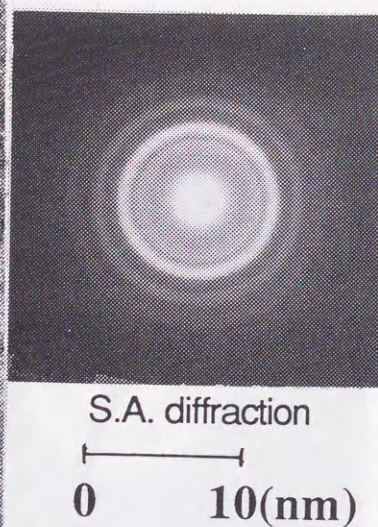
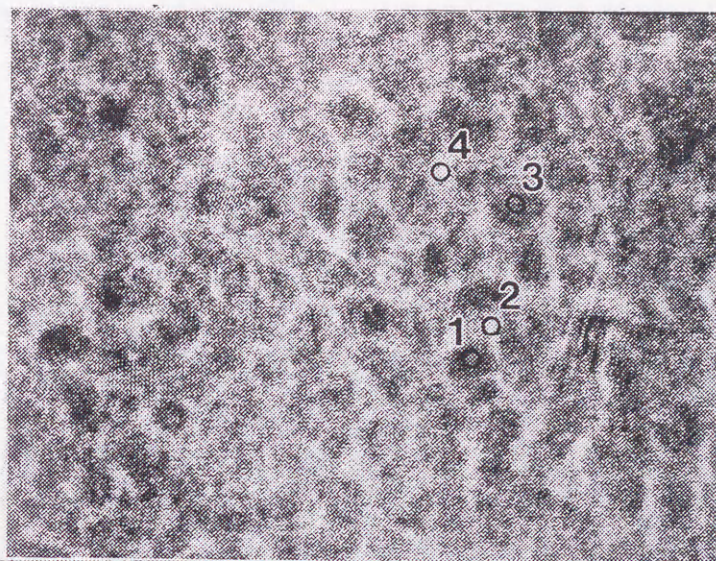


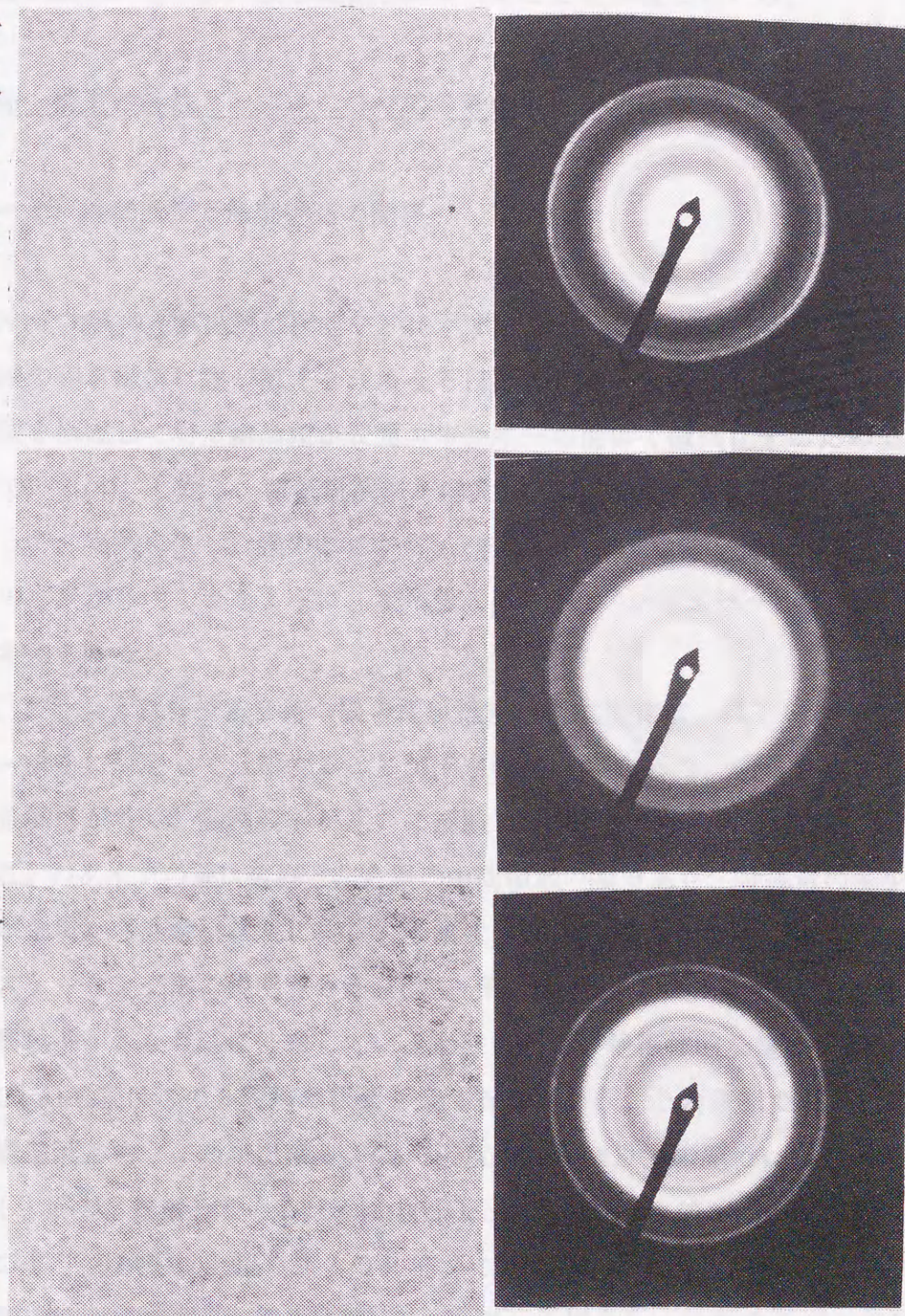
図 4-18、Co<sub>80</sub>Al<sub>20</sub>ターゲットを用いて作製したCo-Al-O膜のTEM観察像とEDXとEELSとによる粒界と粒子との組成分析のプロファイル。



# Co-Al-N films

P=5 mTorr  
 Pf=200 W  
 Target: Co80Al20  
 (As deposited)

0 1.0 2.0(nm)



C062Al15N23      C058Al14N28      C053Al13N34

図4-19、Co80Al20ターゲットを用いて作製した、異なる酸素濃度のCo-Al-N膜のTEM観察像。



ことが図4-20に示すESCAの結果から推察できる。窒素の流量比の増加と共に、すなわち、窒素濃度の増加とともに、Al<sub>2</sub>pのピークが高エネルギー側にシフトする。そして適当な値の窒素濃度で、すなわち、Al:Nの組成比が約(1:1)のときに、最も大きなシフト量を示した後、再び、減少する。この結果は窒素量の増加と共に、始めに、AlN化合物が出来、その後、Coも窒化されていくことを示唆している。

#### 4-6節 構造と特性との関係についての考察

##### 4-6-1) 電気抵抗と微細構造の関係

Co-Al-(N or O)膜の電気抵抗は図4-6に示すように、特異な組成依存性を示す。一般に、金属膜の固有抵抗は膜が薄くなればなるほど、大きくなることが知られている。その原因は膜を構成している結晶粒が表面エネルギーの関係で微細化するためであることが知られている(4)。しかし、電気抵抗率が増大する傾向は約0.1 $\mu$ m以下から現れ始めるものであって、実験に供した膜の厚さが2 $\mu$ m前後では、この考えは適用できない。図4-16の写真から明らかなように、本系膜の $\rho$ は膜のグラニューラー構造に起因しているものと考えられる。

一般に、グラニューラー構造を持つ膜の電気抵抗の組成変化は、以下に示す3種類のグラニューラー構造に対応して分類することが出来る(5)。すなわち、第一のタイプでは膜を構成する金属量が多く、金属粒子が互いに接触しており、電気的には金属的な振る舞いをする。第2のタイプの膜は金属と非金属の中間領域の膜であり、金属量の減少と共に、膜の特性が金属から非金属状態に移行する領域の膜であり、その変化はパーコレーションの理論やスケーリング則で説明される(6)。第3のタイプの膜は非金属のマトリックス中に金属粒子がかなり疎に分布している形態の膜で、絶縁体的な電氣的挙動を示す。本研究のCo-Al-O膜はこの3段階の状態を全て有しており、その意味では典型的なグラニューラー構造膜と言うことが出来る。Coの濃度が70 at.%以上の膜では、金属粒子がかなり大きく、かつ、接触しているために100 $\mu\Omega$ cm前後の小さな値を示すものと思われる。約65 at.%Co以下の状態は上記の第2のタイプに属する。ここでは、Co量の減少と共に金属粒子間の結合は減少し、それに伴い、 $\rho$ は著しく増大し、いわゆるパーコレーション的挙動を示していると推察される。約40 at.%Co以下では、タイプ3になる。これらの







変化は電気抵抗の低温からの温度変化からも明らかである(7)。第1のタイプの膜の $\rho$ は温度と共に単調に増加し、金属膜のそれとほぼ同様の变化を示す。第2のタイプの膜では、 $\rho$ の温度勾配がCo濃度の減少と共に正から負に変化する。そして第3のタイプでは通常の4端子法では測定できなくなる。その他、本研究の膜では粒界の物質も影響することがわかった。すなわち、粒界物質の組成が酸素濃度の増加と共に、安定な化学量論比に近づき、化学量論比になっているときに $\rho$ は最も大きくなることを見いだした。

一方、図4-6(a)から明らかなようにCo-Al-N膜の $\rho$ の値はそれほど大きくなく、かつ組成に伴う変化量も高々1桁である。ESCAの結果からも明らかなように、確かに膜中にはAlNが形成され、実際にAlN(1:1)組成付近で $\rho$ が最も大きな値を示す。しかし、図4-19から容易に推察出来るように、グラニューラー構造膜としては粒界と粒子の分離は明瞭になされていないため、 $\rho$ は大きくならないものと思われる。

#### 4-6-2) 磁気特性と構造との関係

上に示した $\rho$ と構造との関係から明らかなように、グラニューラー構造が明瞭なCo-Al-O膜において、 $\rho$ はグラニューラー構造特有の組成変化を示した。同様のことが磁気特性でも見いだせた。

Co-Al-O膜のBsは主にAlの減少と共に単調に減少し、酸素量が増加してもそれほど減少しない。これは酸素濃度の増加に伴い、Alが選択的に酸化され、グラニューラー構造化が促進し、そのため、粒子のCo濃度が高くなるためと考えられる。一方、Co-Al-N膜のBsの組成変化はCo-Al-O膜のそれほど単純ではない。それは図4-8に示すように低窒素濃度領域では主としてCo濃度に、高窒素濃度領域では、主に窒素濃度に依存しているように観察される。このような傾向は図4-6の $\rho$ の結果を考慮することによって定性的に説明できる。すなわち、低窒素濃度域では、AlNが形成されるまでは比較的Alが選択的に窒化されるために、Co量の減少に比例して、磁化は小さくなる。一方、AlNの組成以上の高窒素濃度の膜では、窒化がAlのみならずCoでも行われるために、窒素濃度に依存するような組成変化を示すものと考えられる。

保磁力はCo-Al-N膜、Co-Al-O膜共、図4-14に示すように、膜の粒径が100 Å以下で、かつ図4-17、19に見られるように粒子同士が完全に孤立していない領域で小さくなる。このようなHcの組成変化については第6章で詳細に議論する。



今回のCo基グラニューラー構造軟磁性膜で見いだした最も大きな特徴は、その大きな異方性磁界であった。その起源は静磁界中成膜にともなう誘導磁気異方性に起因していること、またCo-Al-N膜のH<sub>k</sub>よりはCo-Al-O膜の方が著しく大きいことから、グラニューラー構造における粒子と粒界との分離の状態が明瞭であることが大きなカギであることは確かである。しかし、大きな異方性磁界の起源について、現段階ではこれ以上のことは何も言えず、今後の大きな課題である。

1-1) スパッタガス中のH<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>流量比の増加と共に、膜中の窒素濃度や酸素濃度が増大する。特に、O<sub>2</sub>ガスの場合、膜中での流量比で約10%の酸素を含む膜が得られる。膜中のガス元素の増加と相反して、CoとAlとの濃度が減少するが、O対Alの比はほとんど変化しない。

1-2) Co-Al-O系膜: Co-Al系膜のいずれの系でも、スパッタガス圧が高いほど、反応ガスの流量比は大きいほど、H<sub>k</sub>は小さくなる。一方、Co-Al-O系膜とCo-Al-N系膜とで異なる成膜条件依存性を示す。Co-Al系膜では、スパッタガス圧が高いほど、反応ガスの流量比は大きいほど、H<sub>k</sub>は大きくなるのに対して、Co-Al-N系膜では、ある特定の流量比付近で最大値を示す。

1-3) Co-Al-O膜のH<sub>k</sub>は、ある特定の成膜条件で最小値を示すのに対して、Co-Al-N膜のそれはH<sub>k</sub>の変化と関係している。

## 2. 組成と特性との関係

2-1) 膜の電気抵抗はCo-Al-O系、Co-Al-N系共に、それぞれのAl化合物すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN付近で最大値を示し、O<sub>2</sub>流量の増加と共に大きくなる。ただし、その絶対量はCo-Al-O系膜では数値にかかわらず大きくなるのに対して、Co-Al-N系膜では約1/10程度である。

2-2) Co-Al-N膜のH<sub>k</sub>の大きさには酸素濃度とともに減少するのに対して、Co-Al-O膜のそれはAl濃度の増加と共に減少する。

2-3) Co-Al-N系では、H<sub>k</sub>の飽和範囲で10 Oe以下の飽和力が見られるのに対して、Co-Al-O系では、10 Oe以下の飽和力が見られる組成域は極めて狭い。いずれの系も最小のH<sub>k</sub>を示す組成がAl化合物が出来る組成に近接している。また、軟磁性を示す膜はいずれも大きなH<sub>k</sub>、具体的には、Co-Al-O系膜では約10 Oe前後を、そしてCo-Al-N系では約20 Oeを示した。



#### 4-7節 小活

軟磁性を示すCo-Al-(N or O)膜について組成、構造、特性について詳細な検討を行った結果、以下に示す結論を得ることが出来た。

##### 1、成膜条件と組成と特性との関係

1-1) スパッタガス中の $N_2$ や $O_2$ 流量比の増加と共に、膜中の窒素濃度や酸素濃度が増大する。特に、 $O_2$ ガスの場合、僅か2%の流量比で約40%の酸素を含む膜が得られる。膜中のガス元素の増加と相反して、CoとAlとの濃度が減少するが、Co対Alの比はほとんど変化しない。

1-2) Co-Al-O系膜、Co-Al-N系膜のいずれの膜でも、スパッタガス圧が高いほど、反応ガスの流量比は大きいほど、Bsは小さくなる。一方、 $\rho$ はCo-Al-O系膜とCo-Al-N系膜とで異なる成膜条件依存性を示す。Co-Al-O系膜では、スパッタガス圧が高いほど、反応ガスの流量比は大きいほど、 $\rho$ は大きくなるのに対して、Co-Al-N系膜では、ある特定の流量比付近で最大値を示す。

1-3) Co-Al-O膜のHcはある特定の成膜条件で極小値を示すのに対して、Co-Al-N膜のそれはBsの変化と類似している。

##### 2、組成と特性との関係

2-1) 膜の電気抵抗はCo-Al-O系、Co-Al-N系共に、それぞれのAl化合物すなわち、AlN,  $Al_2O_3$ 付近で最大値を示し、Co濃度の増加と共に大きくなる。ただし、その変化量はCo-Al-O系膜では数桁にわたって大きくなるのに対して、Co-Al-N系膜では高々1桁である。

2-2) Co-Al-N膜の磁化の大きさは主に窒素濃度とともに減少するのに対して、Co-Al-O膜のそれはAl濃度の増加と共に減少する。

2-3) Co-Al-N膜では、広い組成範囲で10 Oe以下の保磁力が得られるのに対して、Co-Al-O膜では、10 Oe以下の保磁力が得られる組成域は極めて狭い。いずれの膜も最小のHcを示す組成がAl化合物が出来ている組成に近接している。また、軟磁性を示す膜はいずれも大きなHk、具体的には、Co-Al-O系膜では80 Oe前後を、そしてCo-Al-N膜では約30 Oeを示した。



2-4) 軟磁性を示す組成範囲の膜は双方の系ともに優れた $\mu$ -f特性を示す。特に、Co-Al-O膜の結果は理論値にほぼ一致している。これらの結果は、Co-Al-O系膜が大きなBsと $\rho$ と適度な大きさのHkを併せ持つためと考えられる。

2-5) 優れた高周波軟磁気特性を示す組成は、Co-Al-O系膜では、 $55 < \text{Co at.}\% < 62$ ,  $8 < \text{Al at.}\% < 12$ ,  $25 < \text{O at.}\% < 35$ 付近に、Co-Al-N系膜では、 $60 < \text{Co at.}\% < 70$ ,  $12 < \text{Al at.}\% < 18$ ,  $18 < \text{N at.}\% < 28$ 付近に存在する。

### 3、軟磁性を示す膜の形態と構造

3-1) ガス元素が含まれると、膜は著しく微細化し、約15 at.%以上で粒径は100 Å以下になる。

3-2) Co-Al系膜では15 at.% Al以上の組成の膜でfcc化する。

3-3) Co-Al-O系膜ではAl濃度が20 at.%以上になると、明瞭なグラニューラー構造になるが、それ以下では、粒子同士が部分的に接合しているようなグラニューラー構造になっている。

3-4) 粒界は主としてAlの窒化物もしくは酸化物から成り立っており、粒子はCoを主とする金属相から成り立っていると推察される。

3-5) Co-Al-N系膜も窒素濃度の増加と共にグラニューラー構造を示すが、Co-Al-O系膜のそれほど粒子と粒界の分離は明瞭でない。Co-Al-N系膜でも、粒界はCo相から、そして粒界はAl-N化合物からなりたっているものと思われる。

### 4、構造と特性との関係

4-1) 膜の電気抵抗は微細化と共に大きくなる傾向を示し、化学量論比のAlの化合物が形成される付近で最大値を示す。粒界物質として生成熱の大きなAl-O化合物が形成されるグラニューラー構造のCo-Al-O膜の $\rho$ はパーコレーション的な挙動を示すのに対して、Co-Al-N系膜では粒界と粒子との分離が明瞭でないために電気抵抗の増大はそれほど大きくない。

4-2) 軟磁性を示す膜の粒径は100 Å以下であり、かつ粒子同士がかなりの部分で接合している。



## 文献

- (1) 牧野、早川：日本金属学会誌、57、1301 (1993)
- (2) 神保、綱島、内山：日本応用磁気学会誌、14、289 (1990)  
細野、島田、沼沢、米田：東北大学科学計測研究所報告、第39巻第1号  
27(1990)
- (3) Binary alloy phase diagrams 2nd edition, 136 (The Materials information Society, ed.  
by T. Massalsky, 1990)
- (4) C. A. Neugebauer: Thin Solid Films, 6, 443 (1970)
- (5) H. L. Frisch, J. M. Hammersley, and D. J. A. Welsh: Phys. Rev., 126, 949 (1962)  
S. Kirkpatrick: Rev. Mod. Phys., 45, 574 (1973)  
A. Greber, and G. Deutscher: Phys. Rev. Lett., 64, 1585 (1990)
- (6) 小田垣：パーコレーションの科学、(裳華房、1993)  
H. Fujimori, S. Mitani, T. Ikeda and S. Ohnuma: IEEE Trans. on Mag. 30, 4779  
(1994)
- (7) H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma, T. Ikeda, T. Shima and T. Masumoto: Materials  
Science and Engineering A181/A182, 897 (1994)



## 第5章 添加元素と熱処理の効果

### 5-1節 はじめに

ここでは、4章で得られた高周波軟磁性膜としてのCo-(O or N)基膜の特性のさらなる改善を目指して、添加元素と熱処理の効果について検討した結果を述べる。

添加元素の効果については2つに目的を絞って検討を行った。第1は高周波軟磁性膜として大きなBsと $\rho$ そしてHkを示すCo-Al-O軟磁性膜に他の元素を添加することにより、それらの特性のさらなる向上を検討することである。第2は第3章で示したCo-Si-O膜で代表されるような、軟磁性を示さないがBs- $\rho$ の特性では優れている膜の軟磁性化の2点である。なお、元素添加の方法は、通常は、成膜用の合金ターゲットを作製する際の母合金に所望の元素を添加し、合金化する方法を用いた。ただし、貴金属元素もしくは合金化するとターゲットを脆くする元素の場合は、やむを得ず5x5mm<sup>2</sup>のチップを貼り付けた複合ターゲットを採用した。

熱処理は3点に配慮して検討した。第1の点は、膜中の微粒子の成長を抑えたままで、膜の歪みの解放によるBsやHcなどの磁気特性の向上を図ることである。また、マイクロデバイス化を行う場合に、数工程でレジスト材としてポリマーを用いるが、その工程では固化のために100~150℃の熱処理を施す必要がある。第2の点はそのような比較的低い温度での磁気特性の熱的安定性を調べることである。そして、第3の点は本合金の特徴である大きなHkを生かして、目的とする磁気デバイスに適した大きさの $\mu'$ および $\mu''$ 特性を示す膜を得るための任意の大きさにHkを制御する熱処理方法を見出すことである。

### 5-2節 Co-Si-O膜の磁気特性に及ぼす添加元素の効果

第3章に示したように、Bs- $\rho$ 特性は優れているが、軟磁性を示さないCo-Si-O系膜にTi, V, Cr, Mn族元素や半金属元素などの種々の元素の添加し、その軟磁性化を試みたが、軟磁性化に有効な元素はPdとPtだけであった。その代表例として、図5-1にはPdを17at%添加したCo-Si-Pd-O膜のB-Hループを示す。比較例として添加前のCo-Si-O膜の結果も示す。図の上下のヒステリシスループを比較すると明らかなようにPdの添加効果



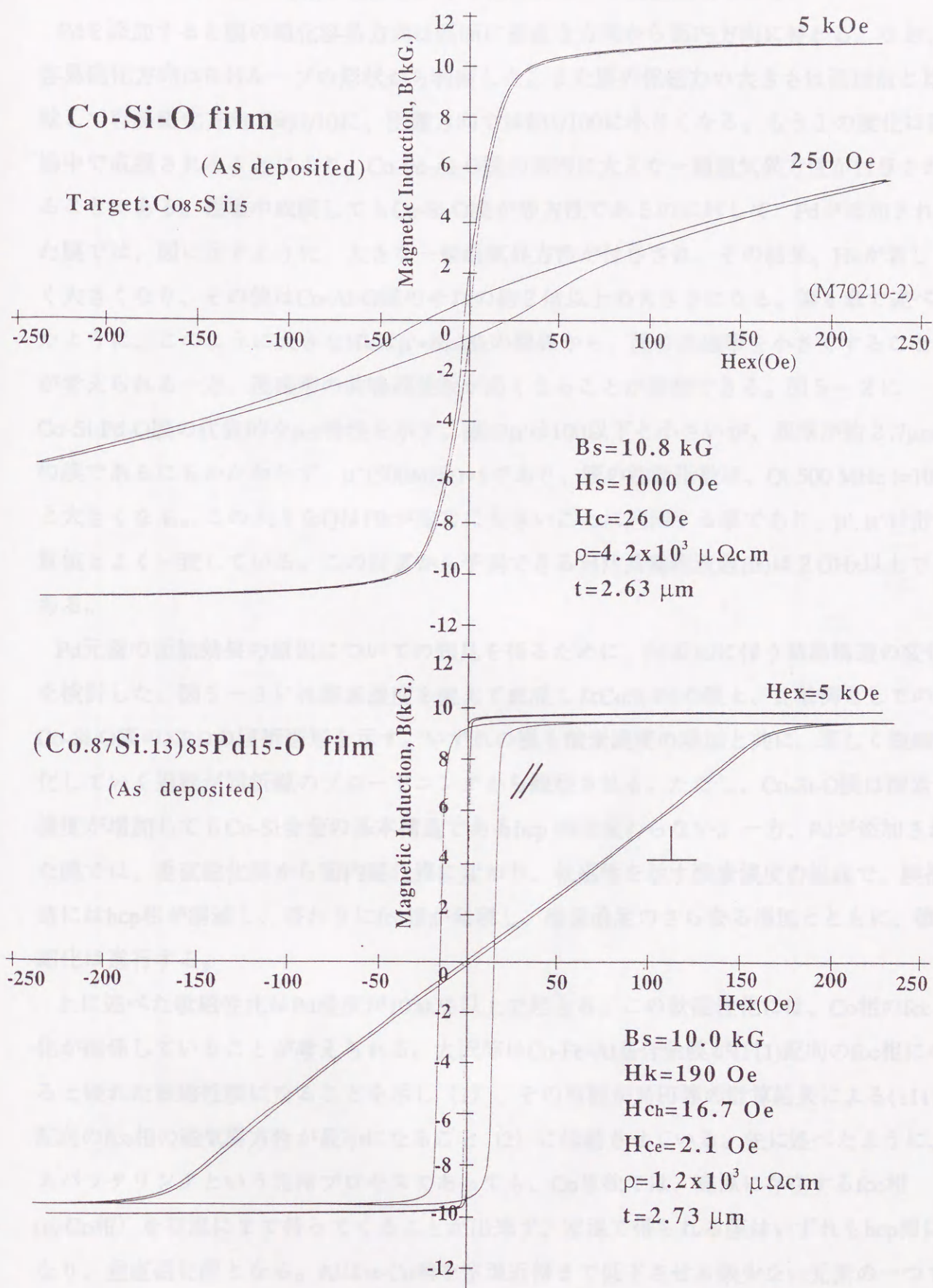


図 5 - 1、Co-Si-O膜とCo-Si-Pd-O膜とのB-H ヒステリシスループ



によって2つの特性に変化が現れる。1つは目的とする軟磁性化である。

Pdを添加すると膜の磁化容易方向は膜面に垂直な方向から面内方向に替わる。なお、容易磁化方向はB-Hループの形状から判断した。また膜の保磁力の大きさは添加前と比較して容易磁化方向で約1/10に、困難方向では約1/100に小さくなる。もう1の変化は磁場中で成膜されることにより、Co-Pd-Al-O膜の面内に大きな一軸磁気異方性が付与されることである。磁場中成膜してもCo-Si-O膜が等方性であるのに対して、Pdが添加された膜では、図に示すように、大きな一軸磁気異方性が付与され、その結果、 $H_k$ が著しく大きくなり、その値はCo-Al-O膜のその約2倍以上の大きさになる。第4章で述べたように、このように大きな $H_k$ は $\mu' = Bs/H_k$ の関係から、膜の透磁率を小さくすることが考えられる一方、透磁率の共鳴周波数が高くなることが推察できる。図5-2にCo-Si-Pd-O膜の代表的な $\mu$ -f特性を示す。膜の $\mu'$ は100以下と小さいが、膜厚が約2.7 $\mu\text{m}$ の膜であるにもかかわらず、 $\mu''(500\text{MHz})=5$ であり、膜の性能指数は、 $Q(500\text{MHz})=10$ と大きくなる。この大きな $Q$ は $H_k$ が非常に大きいことに起因する事であり、 $\mu'$ 、 $\mu''$ は計算値とよく一致している。この計算から予測できる自然共鳴周波数(fr)は2GHz以上である。

Pd元素の添加効果の原因についての知見を得るために、Pd添加に伴う結晶構造の変化を検討した。図5-3には酸素濃度を変えて成膜したCoSi-Pd-O膜と、比較例としてのCo-Si-O膜のXRDの回折図形を示す。いずれの膜も酸素濃度の増加と共に、著しく微細化していく過程が回折線のブロードニングから観察される。ただし、Co-Si-O膜は酸素濃度が増加してもCo-Si合金の基本構造であるhcp相は変わらない。一方、Pdが添加された膜では、垂直磁化膜から面内磁化膜に変わり、軟磁性を示す酸素濃度の組成で、膜構造にはhcp相が消滅し、替わりにfcc相が発現し、酸素濃度のさらなる増加とともに、微細化は進行する。

上に述べた軟磁性化はPd濃度が10 at.%以上で起きる。この軟磁性化には、Co相のfcc化が関係していることが考えられる。大沢等はCo-Fe-Al基合金膜が(111)配向のfcc相になると優れた軟磁性膜になることを示し(1)、その原因が島田等の計算結果による(111)配向のfcc相の磁気異方性が最小になること(2)に帰結させている。先に述べたように、スパッタリングという急冷プロセスであっても、Co単独では、高温に存在するfcc相( $\alpha$ -Co相)を室温にまで持ってくる事が出来ず、室温で得られる膜はいずれもhcp相になり、垂直磁化膜となる。Alは $\alpha$ -Co相を室温近傍まで低下させる数少ない元素の一つで



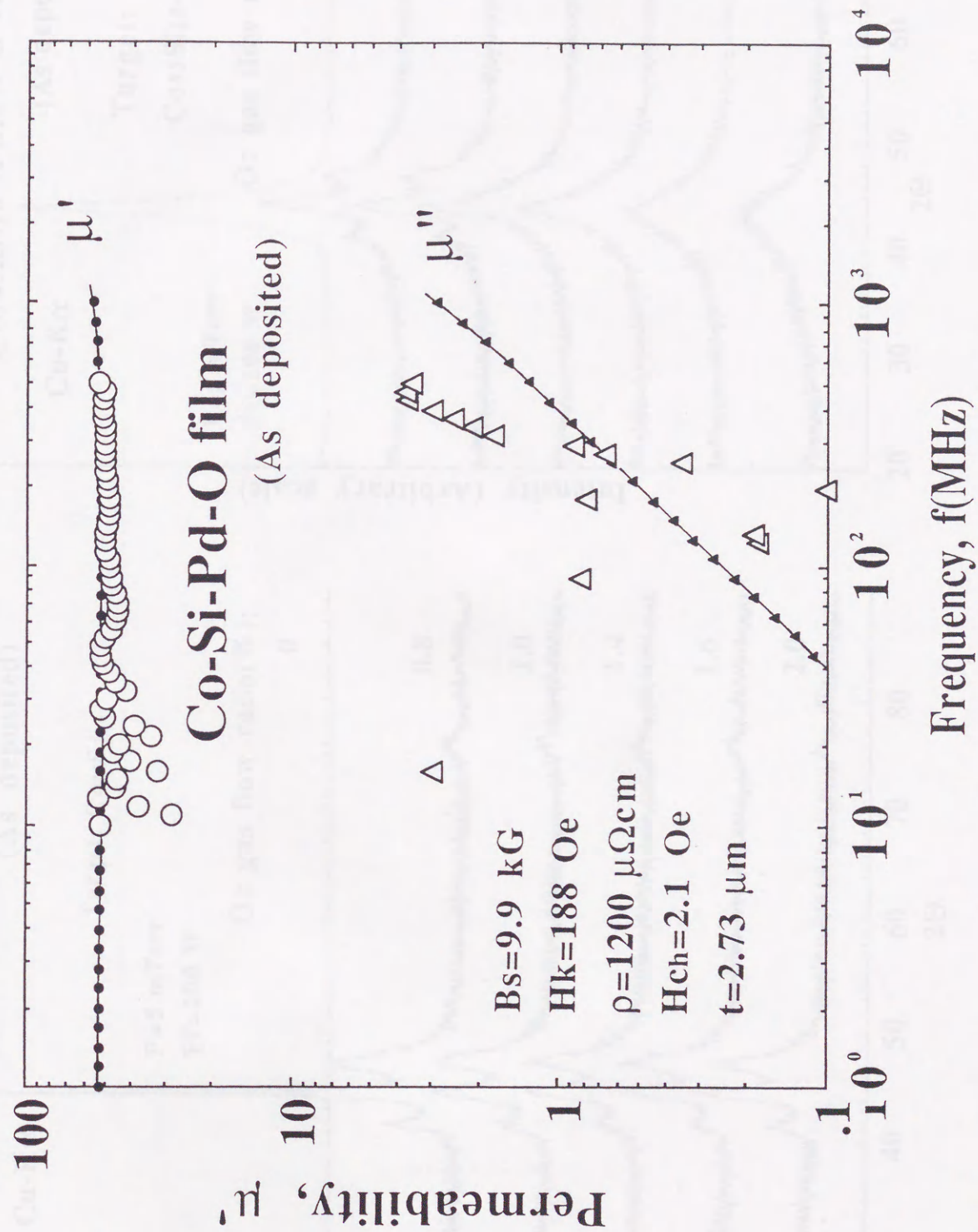


図 5-2、Co-Si-Pd-O膜の透磁率の周波数特性



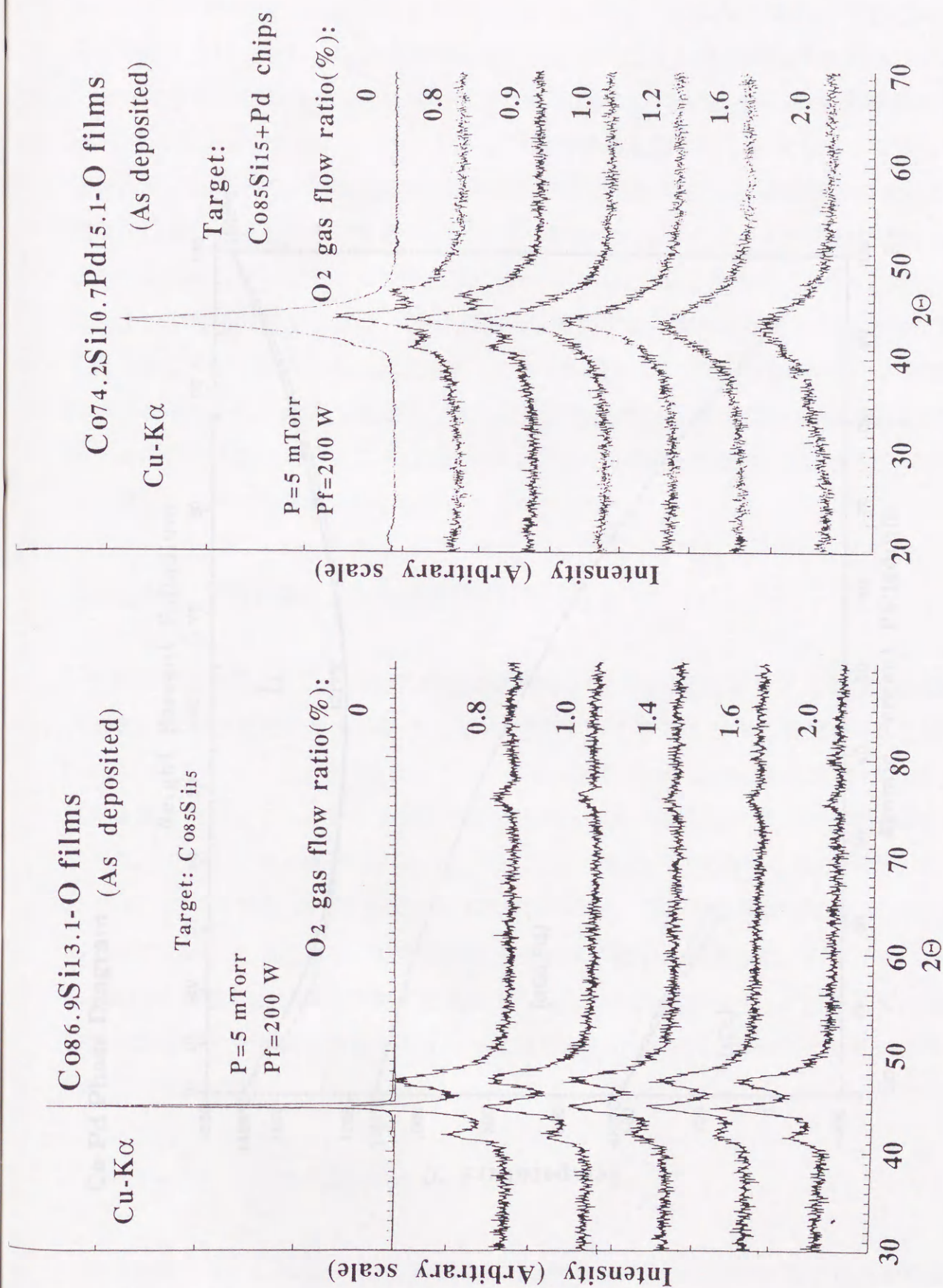


図5-3、スパッタガス中の酸素流量比を変えたときのCo-Si-O膜と  
Co-Si-Pd-O膜とのXRD回折図形



Co-Pd Phase Diagram

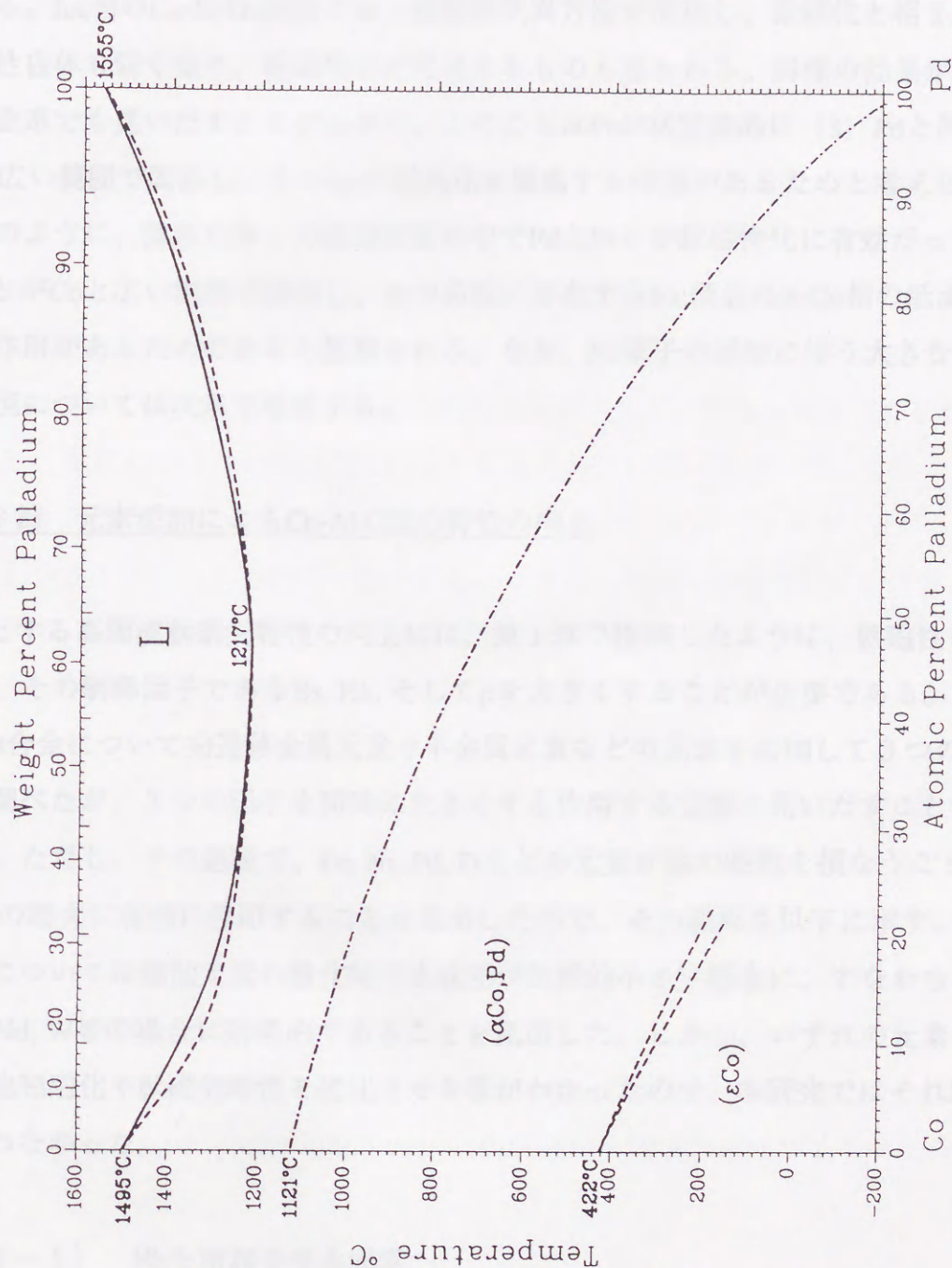


図5-4、Co-Pdの状態図



あることも軟磁性化の原因であると考えられる。図5-4に示すCo-Pdの状態図からも明らかなように、Pdも、Coと全率で固溶し、かつ $\alpha$ -Co相を室温近傍まで低下させる数少ない元素の一つである。10 at.%Pd以上のCo-Pd合金では、hcpからfccへの変態温度が200℃以下に下がるため、スパッタ法による急冷効果も加わってfcc化してしまうものと思われる。fcc相のCo-Si-O-Pd膜では、垂直磁気異方性が消滅し、微細化と相まって、磁気異方性自体も弱くなり、軟磁性化が促進するものと思われる。同様の効果がPtを添加した合金系でも見いだすことが出来た。このことはPtが状態図的に(3)Pdと同じようにCoと広い範囲で固溶し、かつfccの低温化を促進する作用があるためと考えられる。

以上のように、試みた多くの添加元素の中でPdとPtとが軟磁性化に有効だった理由はPdとPtとがCoと広い範囲で固溶し、かつ高温に存在するfcc構造の $\alpha$ -Co相の低温化を促進する作用があるためであると推察される。なお、Pd原子の添加に伴う大きな異方性磁界の発現については次章で考察する。

### 5-3節 元素添加によるCo-Al-O膜の特性の向上

目的とする高周波軟磁気特性の向上には、第1章で指摘したように、軟磁性を維持したまま、その制御因子であるBs, Hk, そして $\rho$ を大きくすることが必要である。しかし、Co-Al-O合金について3d遷移金属元素や半金属元素などの元素を添加して3つの因子の変化を調べたが、3つの因子を同時に大きくする作用する元素を見いだすことが出来なかった。ただし、その過程で、Fe, Ni, Pd, Ptなどの元素が他の特性を損なうことなく、BsやHkの増大に有効に作用することを見出したので、その結果を以下に示す。なお、 $\rho$ の増大については添加元素の酸化物の生成熱が比較的小さい場合に、すなわち、Mn, Cr, Cu, Nd, W等の場合に効果的であることを見出した。しかし、いずれの元素の場合も同時に飽和磁化や軟磁気特性を劣化させる事がわかったので、本研究ではそれ以上の検討を行わなかった。

#### 5-3-1) Hkを増加させる元素

5-2節で示したPd, Ptを主とするNi族元素の添加がCo-Al-O膜のHkを増大させることを見出した。この内、最もHkを大きくさせる元素がPtであり、軟磁性Co-Pt-Al-O膜の



Hkの最大値は約300 Oeであり、Pt, Pd, Niと原子量の大きさの順で小さくなる。しかし、Hkを大きくさせる原因は現段階では、まだ分かってない。これらの元素はHkを増大させるばかりでなく、軟磁性をも改善する。この場合、添加元素の原子量が大きいほど、膜の軟磁性化は促進される。

Pdの添加効果とHkの増加については前節ですでに述べたので、ここでは、Niを添加したCo-Ni-Al-O膜の特性について述べる。その1例として、図5-5にはCoを20at%Niで置換した(Co<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>)<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>ターゲットを用いて作製したCo-Ni-Al-O膜のB-Hループの結果を示す。Co-Al-O膜の結果と比較すると、Bsは10%程度減少するが、Hkが約30%ほど増加していることが観察され、それ以外の特性はほとんど変化していない。Niの添加効果をさらに明らかにするために、Coに対するNi濃度で整理した結果を図5-6に示す。CoとNi元素の磁化の大きさの違いのために、Ni濃度の増加と共に、膜の磁化の大きさは単調に減少する。一方、HkはNi濃度の増加と共に増大し、約50at.%Niで約2倍の大きさになる。なお、Hcと $\rho$ とはNi濃度に対してほとんど変化しなかった。このようなNiの添加に伴うHkの増加は、Bsの減少と相まって $\mu'$ を小さくさせているが、 $f_r$ がより高くなり、 $\mu''$ を小さくさせるためQは大きくなる。しかし、実際の実験では $\mu''$ の信号レベルが小さすぎて、装置のノイズレベルと同程度になるため、正確には評価出来なくなる。PdやPt添加の合金系でも $\mu''$ の信号レベルが小さすぎて、Ni添加の膜と同様に正確な評価が出来なかった。

前章で指摘したように、Alは酸素原子と結合し、粒子と粒界とを明瞭に分離させ、シャープなネットワーク状のグラニューラー構造の形成させる。また僅かではあるが、Alは粒子のCoのfcc化にも寄与していると考えられる。そのfcc化が静磁界中成膜による誘導磁気異方性の発現をもたらしていることが推察できる。ただし、fcc化に伴ういかなる起源が誘導磁気異方性を発現させているのかはまだはっきりとは理解できていない。Ni族元素の添加効果も同様と考えられる。すなわち、純Coの高温相であるfcc相の低温化がNi族元素の置換によってさらに促進され、それがHkをも増大させているものと思われる。

### 5-3-2) Bsを増加させる元素

添加元素として種々の3d遷移金属元素や半金属元素などを検討した結果、添加することにより、Bsを増大させる元素はFeのみであった。図5-7にはCoを20%Feで置換した



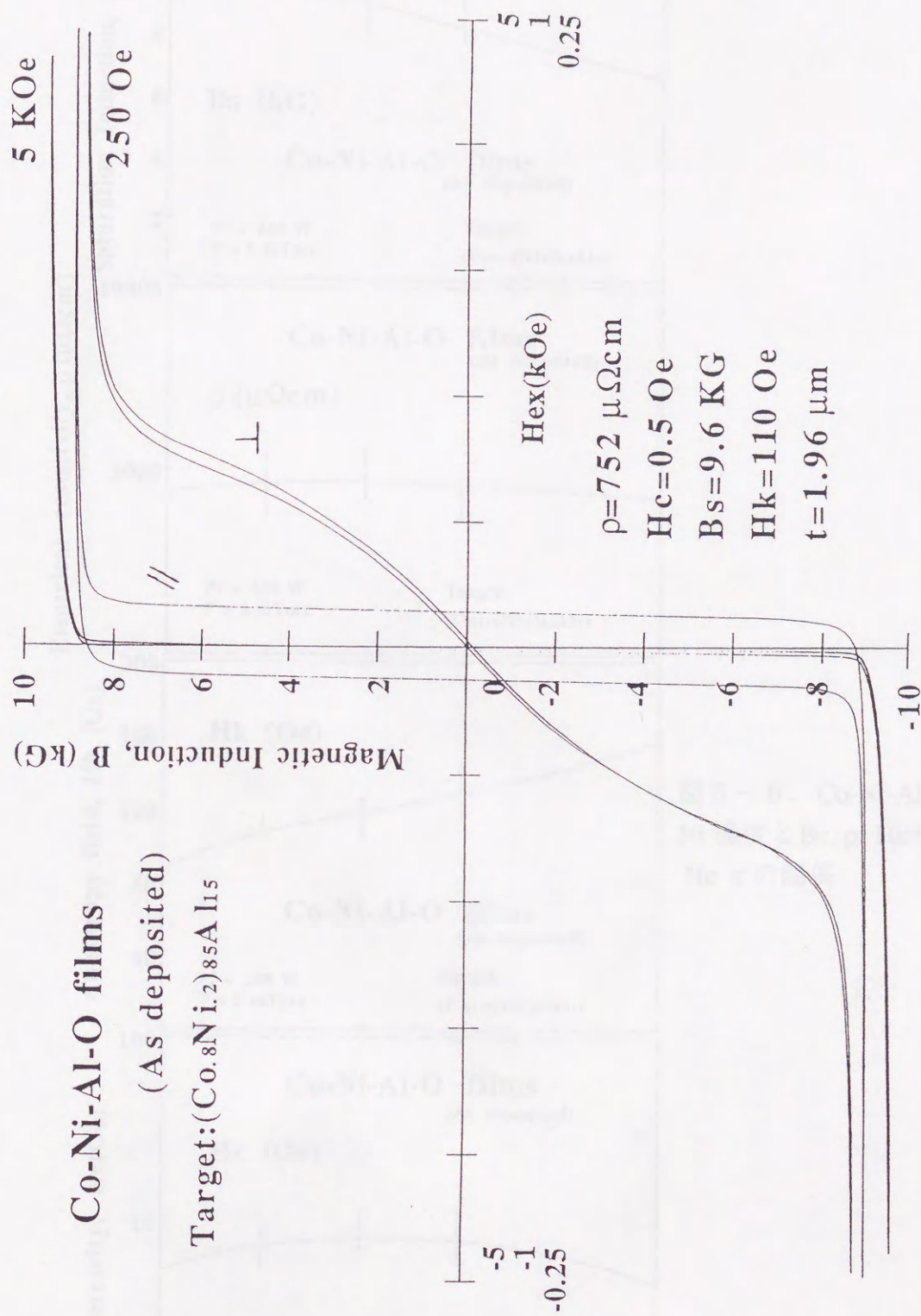


図5-5、Co-Ni-Al-O膜のB-Hヒステリシスループ



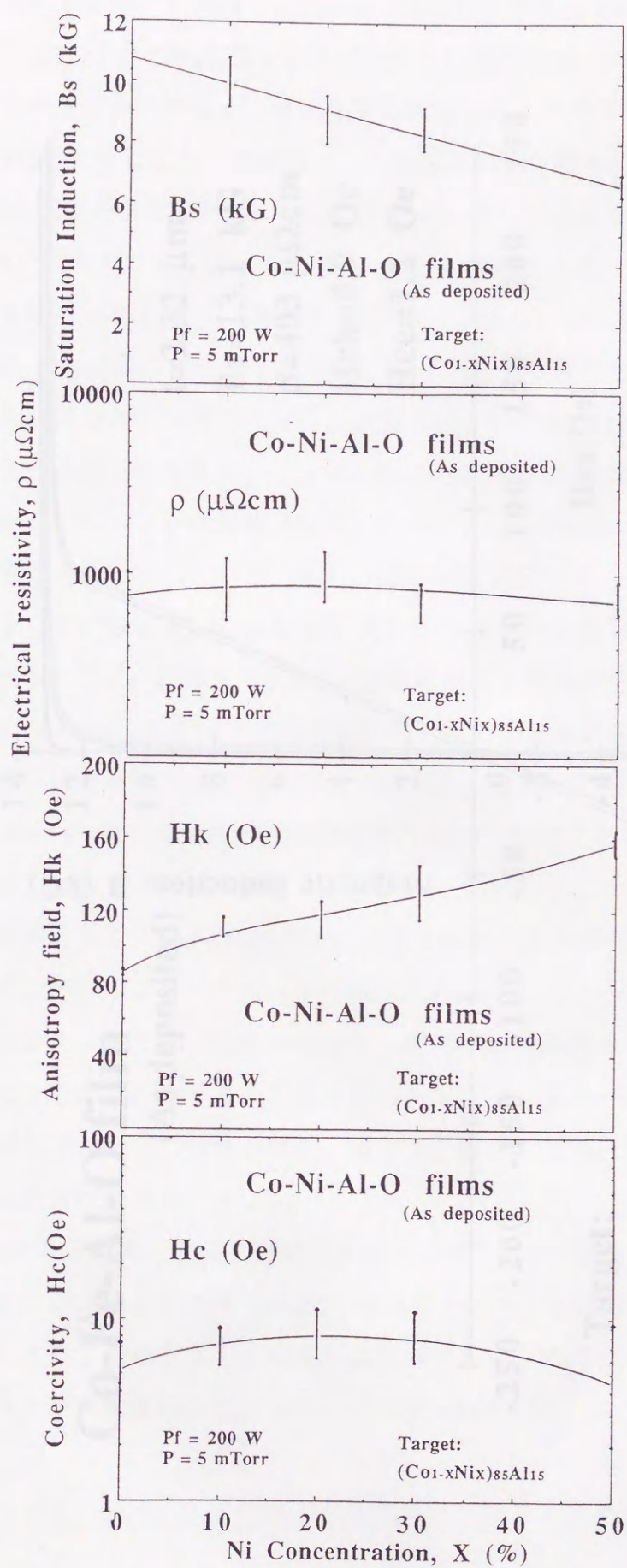


図 5-6、Co-Ni-Al-O膜における  
Ni 濃度と  $B_s$ ,  $\rho$ ,  $H_k$  そして  
 $H_c$  との関係



# Co-Fe-Al-O film

(As deposited)

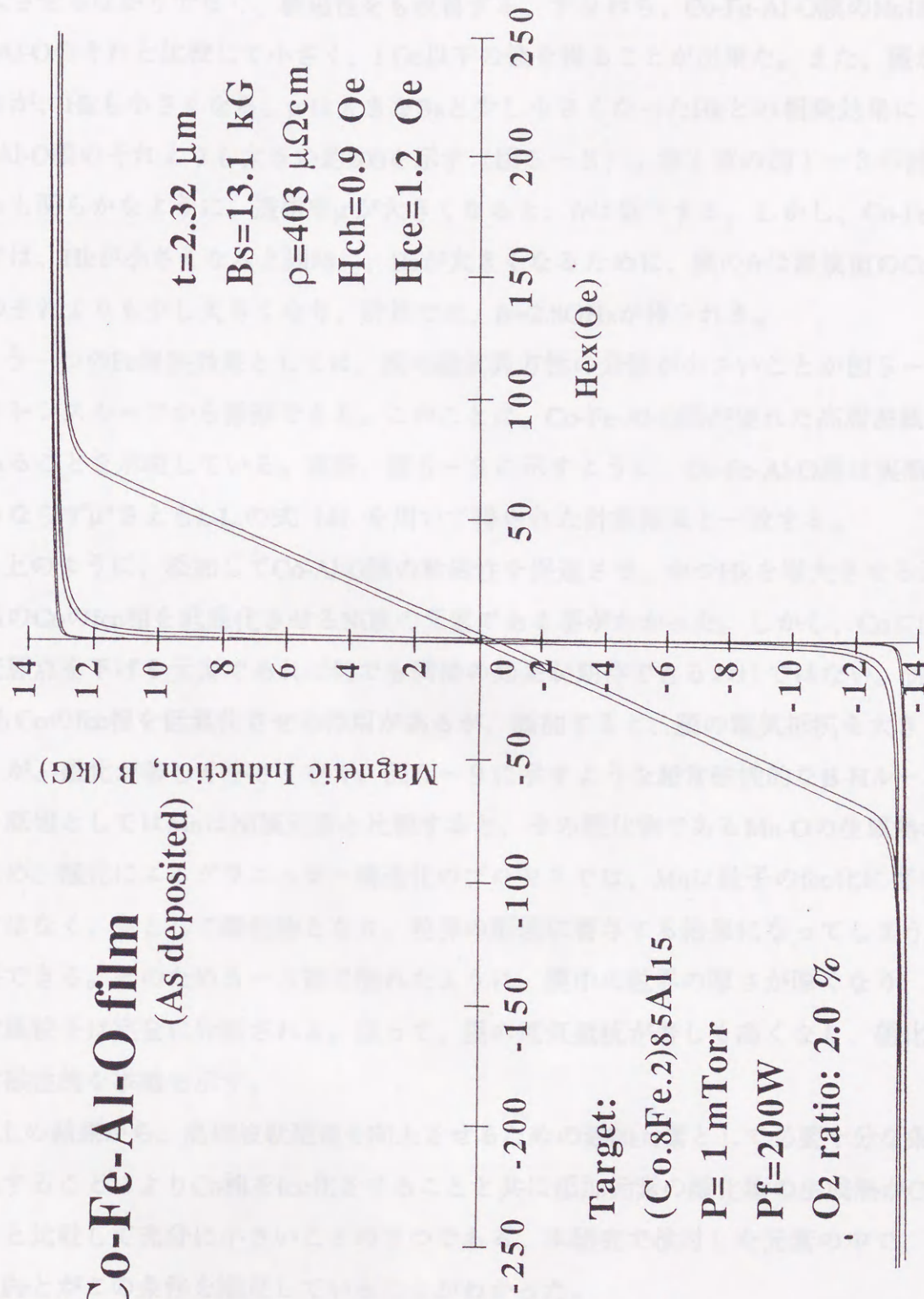


図5-7、Co-Fe-Al-O 膜のB-Hヒステリシスループ



ターゲットを用いて作製したCo-Fe-Al-O膜のB-Hループを示す。Feの置換によりBsが増大し、13kG以上のBsを得ることが出来た。図から明らかなようにFeの添加効果はBsを増大させるばかりでなく、軟磁性をも改善する。すなわち、Co-Fe-Al-O膜のHcはCo-Al-Oのそれと比較して小さく、1 Oe以下の値を得ることが出来た。また、僅かではあるが、Hkも小さくなる。 $\mu'$ は大きなBsと少し小さくなったHkとの相乗効果により、Co-Al-O膜のそれよりも大きい約200を示す（図5-8）。第1章の図1-3の計算結果からも明らかなように、透磁率 $\mu'$ が大きくなると、frは低下する。しかし、Co-Fe-Al-O膜では、Hkが小さくなると同時に、Bsが大きくなるために、膜のfrは置換前のCo-Al-O膜のそれよりも少し大きくなり、計算では、fr=2.8GHzが得られる。

もう一つのFe置換効果としては、膜の磁気異方性の分散が小さいことが図5-7のヒステシスループから推察できる。このことは、Co-Fe-Al-O膜が優れた高周波軟磁性膜であることを示唆している。実際、図5-8に示すように、Co-Fe-Al-O膜は実測値は $\mu'$ のみならず $\mu''$ さえもL.L.の式(4)を用いて得られた計算結果と一致する。

以上のように、添加してCo-Al-O膜の軟磁性を促進させ、かつHkを増大させる元素は高温のCoのfcc相を低温化させるNi族の元素である事がわかった。しかし、Coに固溶して変態点を下げる元素であれば何でも同様の効果が期待できるわけではない。例えば、MnもCoのfcc相を低温化させる作用があるが、添加すると、膜の電気抵抗を大きくはさせるが、磁化が著しく小さくなり、図5-9に示すような超常磁性的なB-Hループを示す。原因としてはMnはNi族元素と比較すると、その酸化物であるMn-Oの生成熱が大きいいため、酸化によるグラニューラー構造化のプロセスでは、Mnは粒子のfcc化に寄与するのではなく、主として酸化物となり、粒界の形成に寄与する結果になってしまうものと推察できる。そのため5-3節で触れたように、膜中の粒界の厚さが厚くなり、結果的に金属粒子は完全に分断される。従って、膜の電気抵抗が著しく高くなり、磁化曲線は超常磁性的な挙動を示す。

以上の結果から、高周波軟磁性を向上させるための添加元素として必要十分な条件は、添加することによりCo相をfcc化させることと共に添加元素の酸化物の生成熱がCo-Oのそれと比較して十分に小さいことの2つである。本研究で検討した元素の中で、Ni族元素とFeとがこの条件を満足していることがわかった。

#### 5-4節 Co-Al-(O or N)系膜の磁気特性に及ぼす熱処理効果



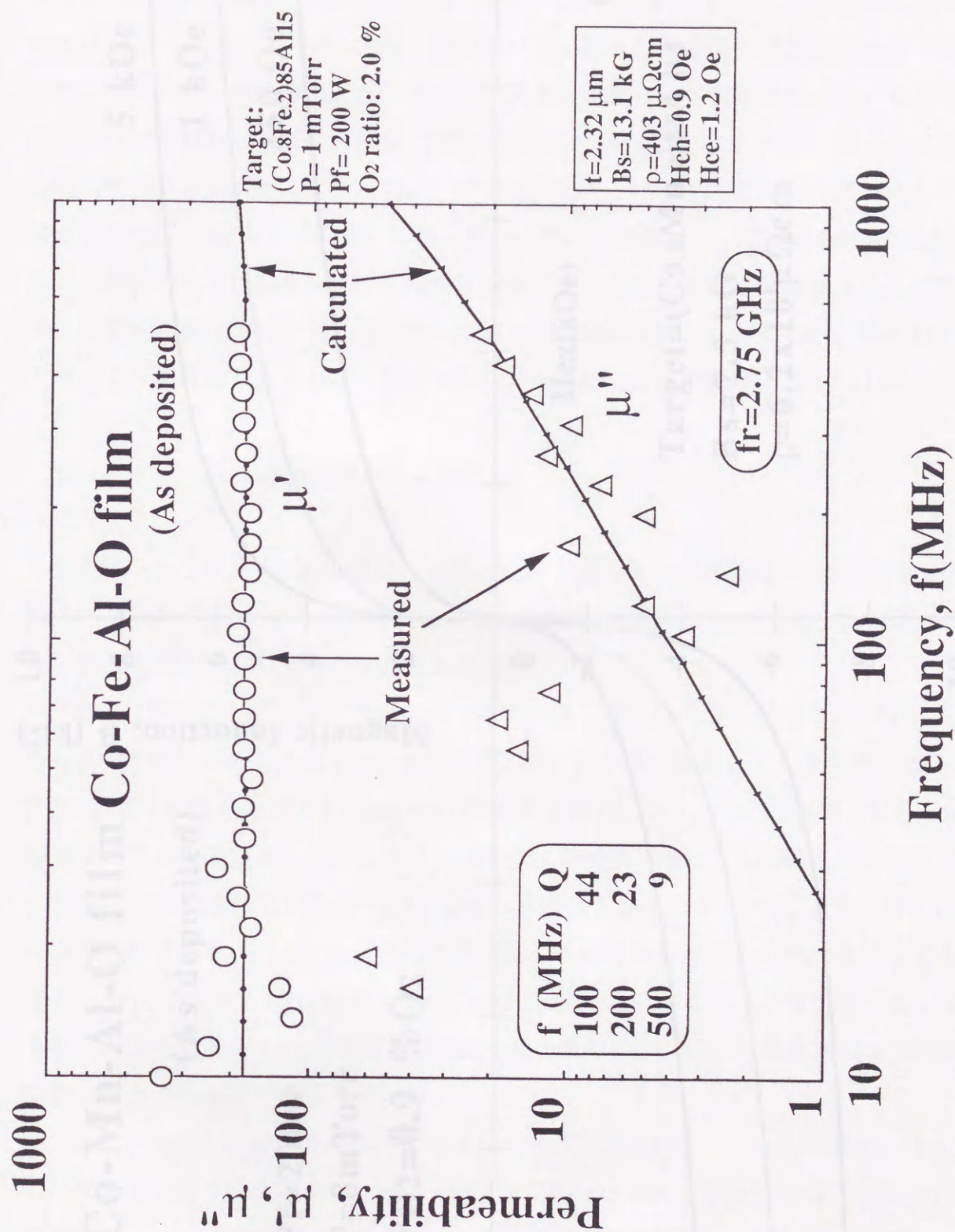


図 5-8、Co-Fe-Al-O 膜の透磁率の周波数特性



# Co-Mn-Al-O film

(As deposited)

Pf=200w

P=8mTorr

PO<sub>2</sub>=0.9 %O<sub>2</sub>

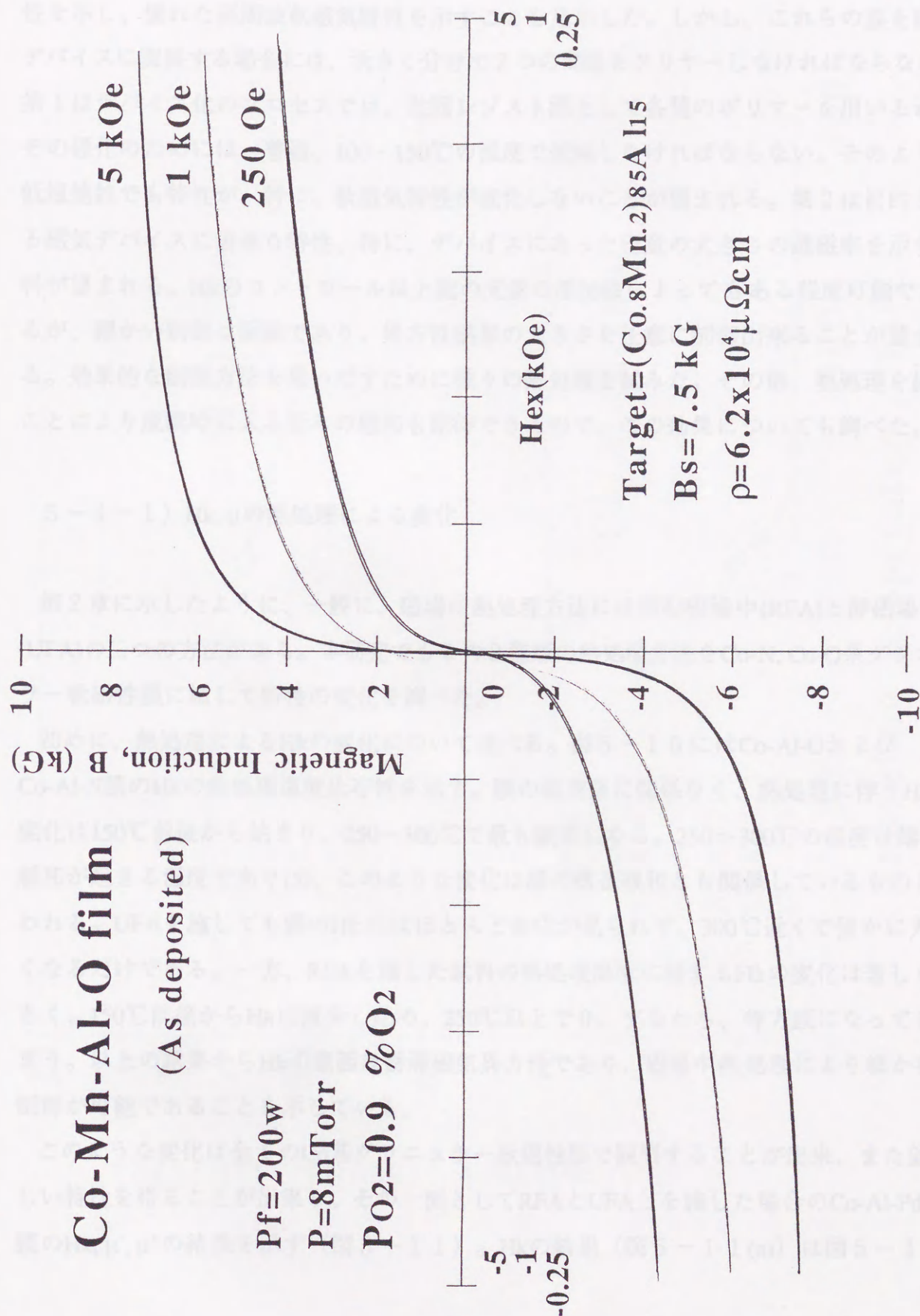


図5-9、Co-Mn-Al-O膜のB-Hヒステリシスループ



これまで述べてきたように、窒素系膜と酸素系膜ともにAlを含む合金系の膜が、軟磁性を示し、優れた高周波軟磁気特性を示すことを見出した。しかし、これらの膜を磁気デバイスに実装する場合には、大きく分けて2つの問題をクリアしなければならない。第1はデバイス化のプロセスでは、数回レジスト膜として各種のポリマーを用いるが、その硬化のためには、普通、100~150℃の温度で焼鈍しなければならない。そのような低温焼鈍でも特性が、特に、軟磁気特性が変化しないことが望まれる。第2は目的とする磁気デバイスに最適な特性、特に、デバイスにあった任意の大きさの透磁率を示す材料が望まれる。Hkのコントロールは上記の元素の添加法によってもある程度可能であるが、細かい制御は困難であり、異方性磁界の大きさを任意に制御出来ることが望まれる。効果的な制御方法を見いだすために種々の熱処理を試みた。その他、熱処理を施すことにより成膜時に入る歪みの緩和も期待できるので、この効果についても調べた。

#### 5-4-1) Hk, $\mu$ の熱処理による変化

第2章に示したように、一般に、磁場中熱処理方法には回転磁場中(RFA)と静磁場中(UFA)の二つの方法がある。本研究でもこの2種類の熱処理方法をCo-N, Co-O系グラニューラー軟磁性膜に施して特性の変化を調べた。

初めに、熱処理によるHkの変化について述べる。図5-10にはCo-Al-OおよびCo-Al-N膜のHkの熱処理温度依存性を示す。膜の組成系に関係なく、熱処理に伴うHkの変化は150℃前後から始まり、250~300℃で最も顕著になる。250~300℃の温度は構造緩和が起きる温度であり(5)、このような変化は膜の構造緩和とも関係しているものと思われる。UFAを施しても膜のHkにはほとんど変化が見られず、300℃近くで僅かに大きくなるだけである。一方、RFAを施した試料の熱処理温度に対するHkの変化は著しく大きく、150℃前後からHkは減少し始め、250℃以上で0、すなわち、等方膜になってしまう。以上の結果からHkの原因は誘導磁気異方性であり、磁場中熱処理により細かな制御が可能であることを示している。

このような変化は全てのCo基グラニューラー軟磁性膜で観察することが出来、また望ましい特性を得ることが出来る。その一例としてRFAとUFAとを施した場合のCo-Al-Pd-O膜のHk,  $\mu'$ ,  $\mu''$ の結果を示す(図5-11)。Hkの結果(図5-11(a))は図5-10



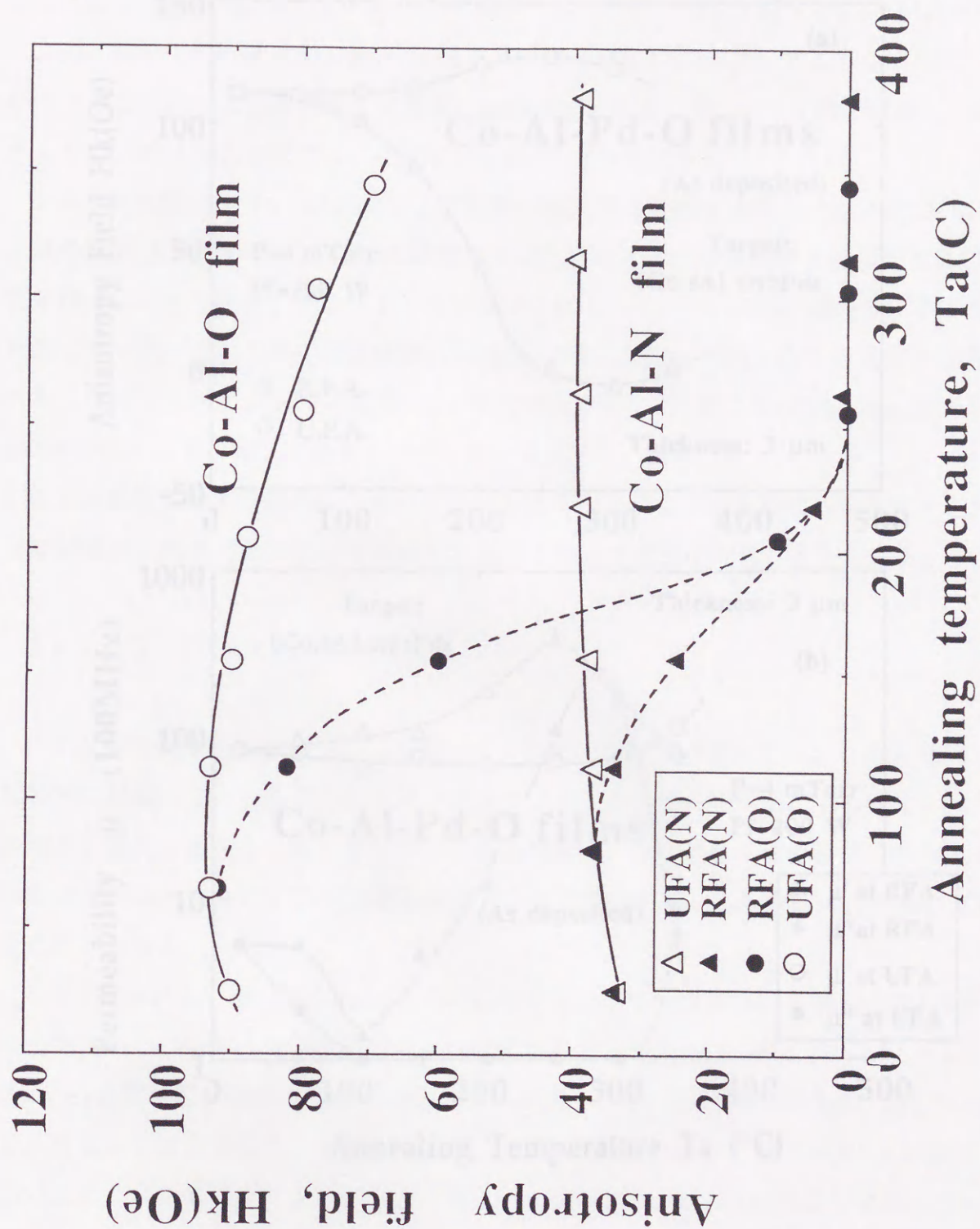


図5-10、回転磁界中処理(RFA)と静磁界中処理(UFA)とを施したときの  
Co-Al-O膜とCo-Al-N膜との $H_k$ の熱処理温度変化



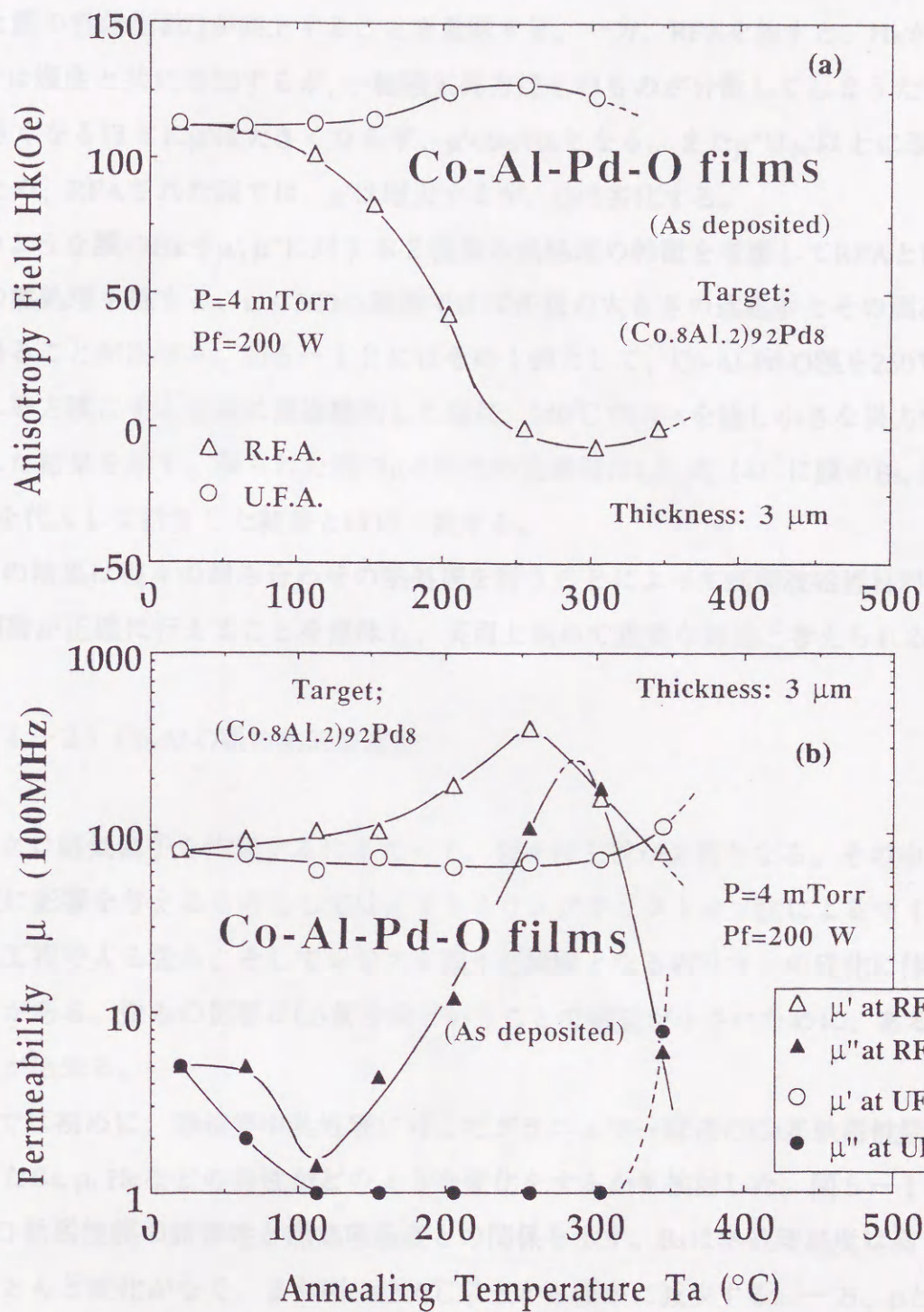


図5-11、RFAとUFAとを施したときのCo-Al-Pd-O膜の $H_k$ (a)と $\mu'$ ,  $\mu''$ (b)の熱処理温度変化



と同じである。これらのHkの変化に対して $\mu'$ ,  $\mu''$ は図5-11(b)に示すような変化を示す。すなわち、UFAを施された膜の $\mu'$ は熱処理温度が高くなっても、ほとんど変化しないが、 $\mu''$ は温度と共に減少し、300℃以上で再び増大する。このことは200℃前後でUFAすると膜の性能指数Qが向上することを意味する。一方、RFAを施すと、Hkが小さくなり、 $\mu'$ は温度と共に増加するが、一軸磁気異方性そのものが分散してしまうために、Hkが小さくなるほどに $\mu'$ は大きくなり、 $\mu' < B_s/Hk$ となる。また $\mu''$ は $\mu'$ 以上に著しく増加するため、RFAされた膜では、 $\mu'$ は増大するが、Qは劣化する。

このような膜のHkや $\mu'$ ,  $\mu''$ に対する2種類の熱処理の特徴を考慮してRFAとUFAとの2段の熱処理を施すと、 $\mu' < 500$ の範囲ではほぼ任意の大きさの透磁率とその周波数依存性を得ることが出来る。図5-12にはその1例として、Co-Al-Pd-O膜を250℃でRFAを施し等方膜にすると共に構造緩和した後に、140℃でUFAを施し小さな異方性磁界を付与した結果を示す。得られた膜の $\mu$ -f特性の実測値はL.L.式(4)に膜の $B_s$ , Hkそして $\rho$ の値を代入して計算した結果とほぼ一致する。

以上の結果は種々の組み合わせの熱処理を行うことによって高周波磁性材料としての設計制御が正確に行えることを意味し、実用上極めて重要な知見と考えられる。

#### 5-4-2) Co-Al-O膜の熱的安定性

マイクロ磁気素子を作製するにあたって、数々の工程が必要となる。その中で膜の磁気特性に影響を与えるものとしてはイオンミリングやリフトオフ法によるマイクロ化への加工工程で入る歪み、そしてレジスト膜や絶縁膜となるポリマーの硬化に伴う熱と歪みなどがある。歪みの影響はCo基合金ということで磁歪が小さいために、ある程度避けることが出来る。

ここでは初めに、静磁界中熱処理に対してグラニューラー構造のCo基軟磁性膜のHkをも含めた $B_s$ ,  $\rho$ , Hcなどの特性がどのような変化をするかを検討した。図5-13にはCo-Al-O軟磁性膜の諸特性と熱処理温度との関係を示す。 $B_s$ は熱処理温度は高くなっても、ほとんど変化がなく、またHkは200℃以上から僅かに減少する。一方、 $\rho$ とHcは150℃以上で大きな変化を示す。このようなHcや $\rho$ の変化には膜の微細構造が関係していることが考えられる。特にグラニューラー構造膜では粒子の粒径が極めて小さいことから、熱処理を施すと粒子が拡散等のプロセスにより、低温から粒成長することが考えられる。



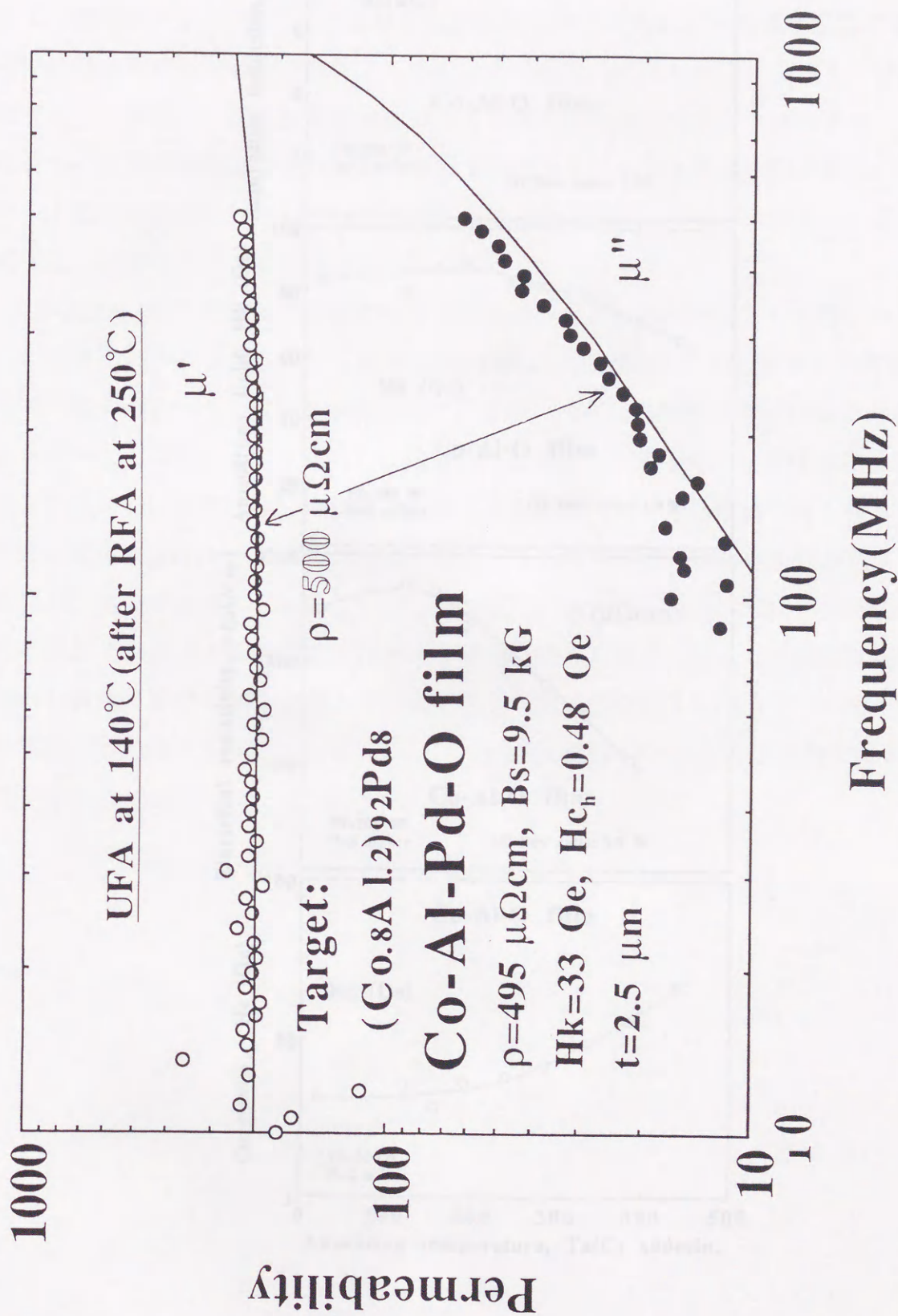


図5-12、RFAを施した後に、UFAを施したCo-Al-Pd-O膜の透磁率の周波数依存性  
(実線：L.L.の式を用いて求めた計算結果)



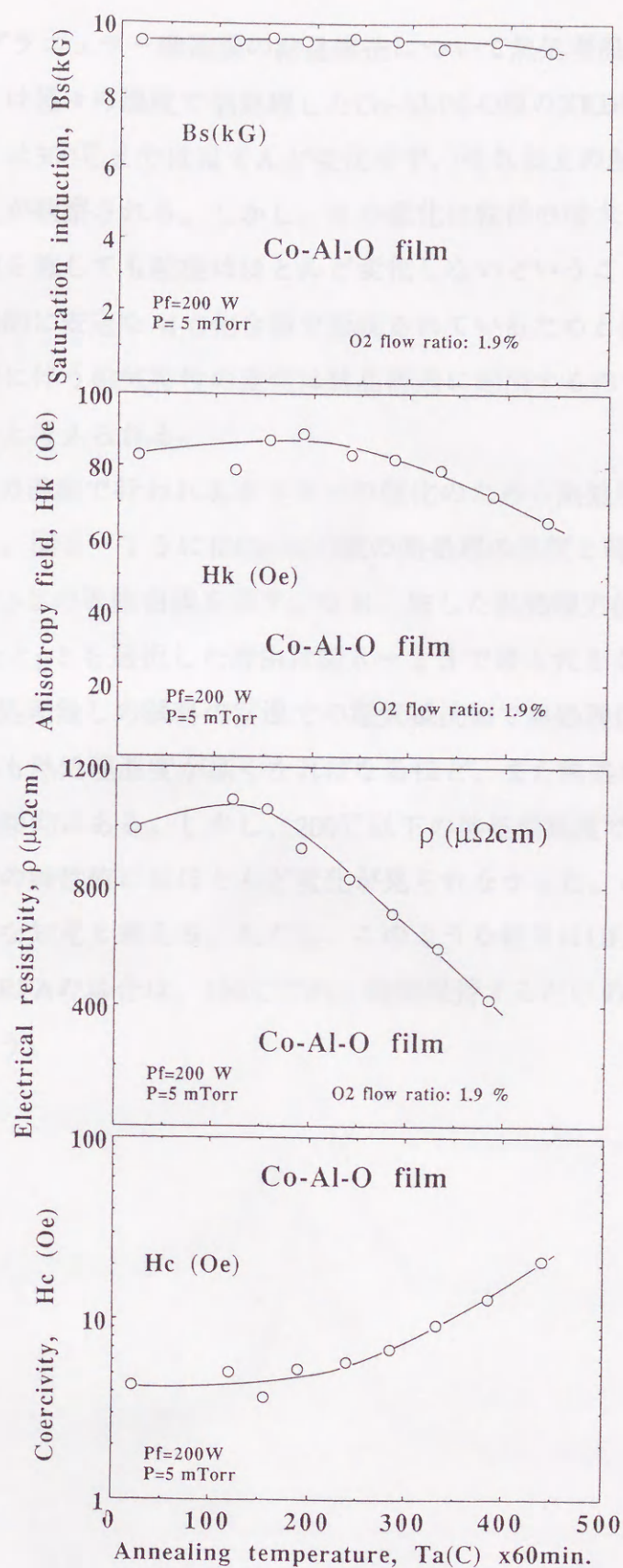


図5-13、UFAを施した場合のCo-Al-O膜の $B_s$ ,  $H_c$ ,  $\rho$ ,  $H_k$ と熱処理温度との関係



そのため、Co基グラニューラ構造膜の結晶構造について熱処理温度による変化を検討した。図5-14には種々の温度で熱処理したCo-Al-Pd-O膜のXRD図形を示す。予想に反して、回折ピークは300℃まではほとんど変化せず、それ以上の熱処理温度でピークの形状に僅かな変化が観察される。しかし、その変化は粒径の増大ではなく、結晶形の変化である。熱処理を施しても粒径はほとんど変化しないということは、グラニューラ構造膜では粒界が熱的に安定なAl-O化合物で形成されているためと推察できる。このことから上記の熱処理に伴う磁気特性の変化は結晶構造に起因するのではなく、磁気構造に起因しているものと考えられる。

次に100～150℃の温度で行われるポリマーの硬化のための熱処理の影響について検討した結果を述べる。図5-15にはCo-Al-O膜の熱処理の温度と時間とを系統的に変化させた場合の $H_c$ と $\rho$ との等値曲線を示す。なお、施した熱処理方法はUFAである。パラメーターとして $H_c$ と $\rho$ とを選択した理由は図5-13で最も大きな変化を示したからである。 $\rho/p(RT)$ は熱処理無しの試料の室温での電気抵抗値で熱処理後の値を割った比率である。 $H_c$ も $\rho/p(RT)$ も熱処理温度が高くなればなるほど、また熱処理時間が長くなればなるほど、劣化する傾向にある。しかし、200℃以下の熱処理温度では、今回検討した時間の範囲では双方の特性値にはほとんど変化が見られなかった。この結果は実用的な観点から極めて有益な知見と言える。ただし、このような結果はUFAだけの結果であり、無磁場中熱処理やRFAの場合は、150℃で約1時間保持するだけの熱処理でそれらの特性は劣化してしまう。

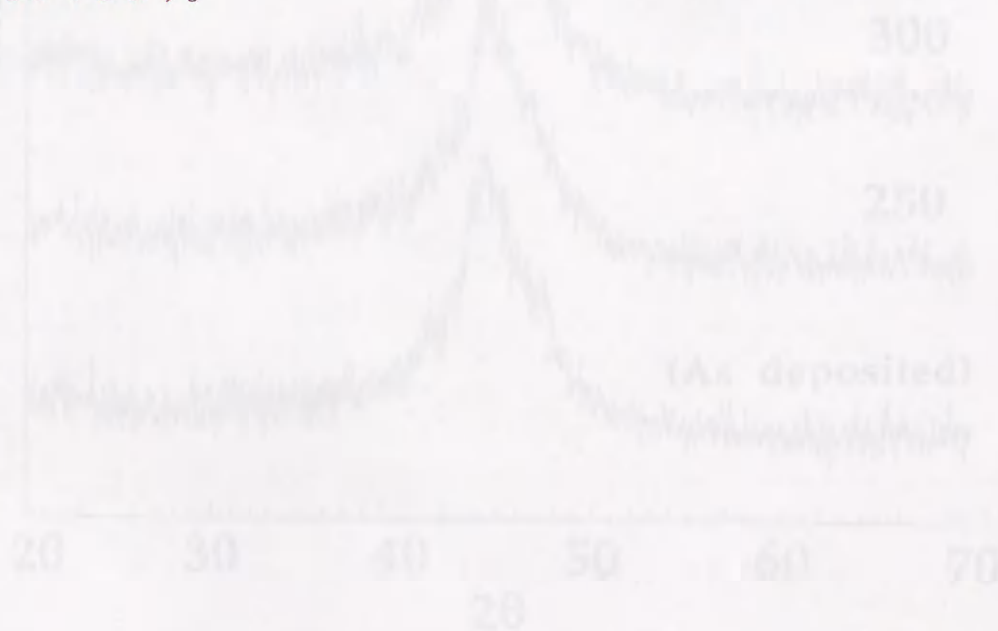


図5-14、種々の温度で熱処理したCo-Al-Pd-O膜のXRD図形



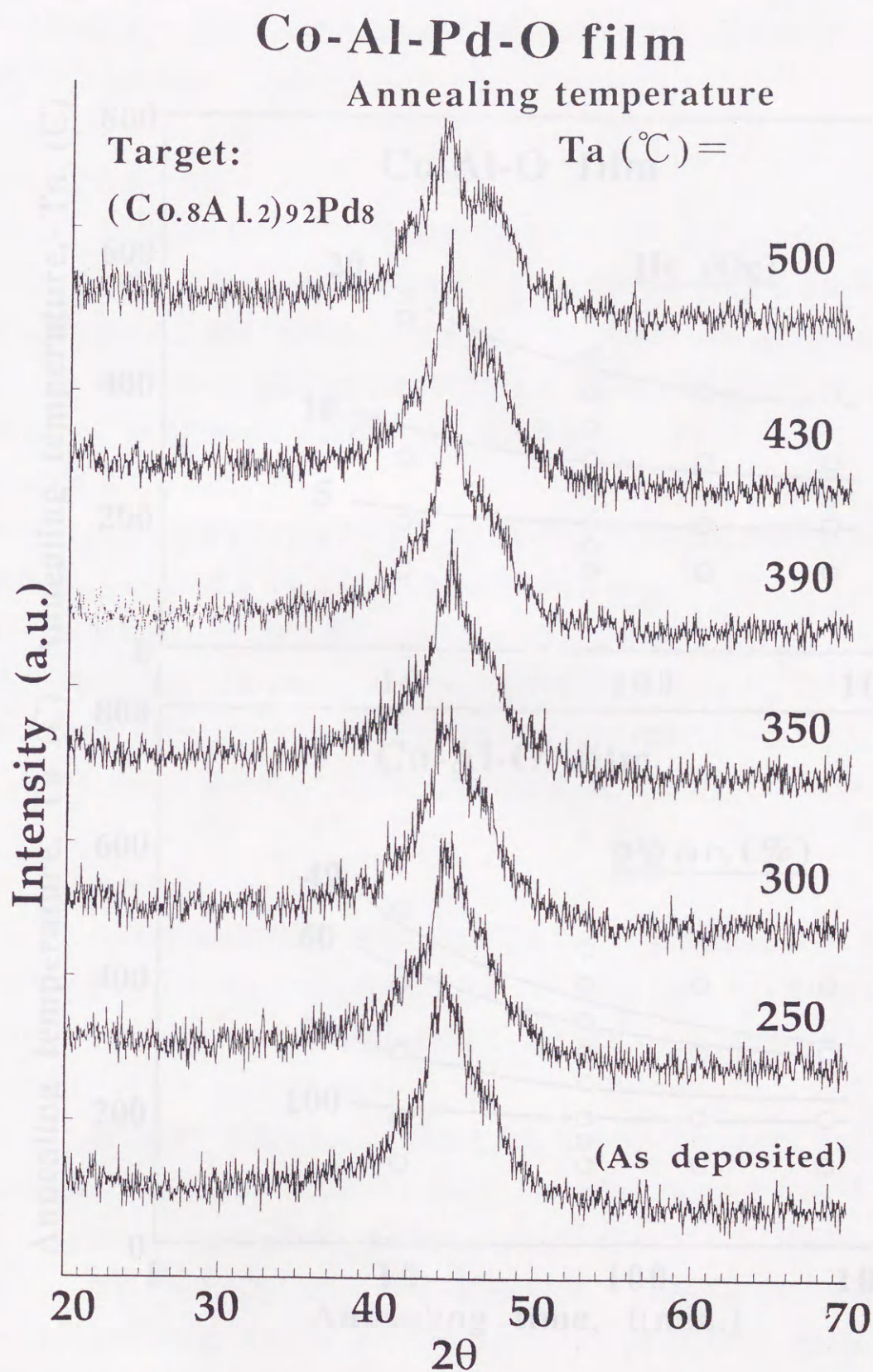


図 5-14、種々の温度で熱処理したCo-Al-Pd-O膜のXRD回折図形



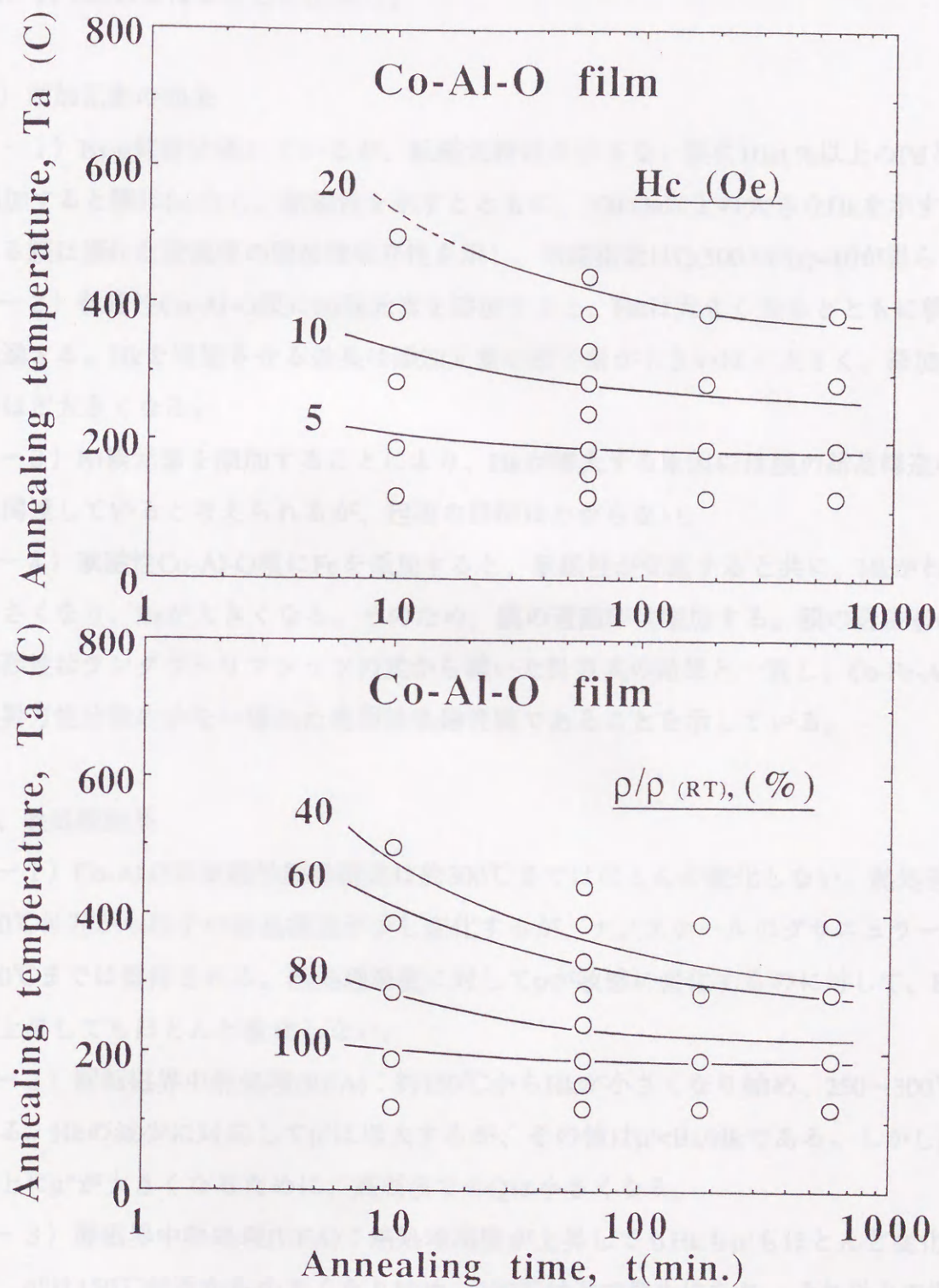


図 5 - 1 5、UFAを施した場合のCo-Al-O膜の $H_c$ ,  $\rho/\rho_{RT}$ と熱処理温度と時間との関係



## 5-6節 小活

Co基軟磁性膜のさらなる磁気特性の向上を目的に添加元素と熱処理の効果を検討した結果、次の結果を得ることが出来た。

### 1) 添加元素の効果

1-1) Bs- $\rho$ 特性は優れているが、軟磁気特性を示さない膜に10at.%以上のPdとPtとを添加すると膜はfcc化し、軟磁性を示すとともに、100 Oe以上の大きなHkを示す。得られる膜は優れた透磁率の周波数依存性を示し、性能指数は $Q(500\text{ MHz})=10$ が得られた。

1-2) 軟磁性Co-Al-O膜にNi族元素を添加すると、Hkは大きくなるとともに軟磁性も促進する。Hkを増加させる効果は添加元素の原子量が高いほど大きく、添加量が多いほど大きくなる。

1-3) Ni族元素を添加することにより、Hkが増大する原因には膜の結晶構造のfcc化に関連していると考えられるが、起源の詳細はわからない。

1-4) 軟磁性Co-Al-O膜にFeを添加すると、軟磁性が促進すると共に、Hkがわずかに小さくなり、Bsが大きくなる。そのため、膜の透磁率は増加する。膜の透磁率の周波数依存性はランダウーリフシッツの式から導いた計算式の結果と一致し、Co-Fe-Al-O膜が、異方性分散の少ない優れた高周波軟磁性膜であることを示している。

### 2、熱処理効果

2-1) Co-Al-O系軟磁性膜の構造は約300°Cまではほとんど変化しない。熱処理温度が350°C付近から粒子の結晶構造が少し変化するが、ナノスケールのグラニューラー構造は500°Cまでは維持される。熱処理温度に対して $\rho$ が敏感に変化するのに対して、Bsは温度が上昇してもほとんど変化しない。

2-2) 回転磁界中熱処理(RFA)：約150°CからHkが小さくなり始め、250~300°Cで0になる。Hkの減少に対応して $\mu'$ は増大するが、その値は $\mu' < Bs/Hk$ である。しかし $\mu'$ の増大以上に $\mu''$ が大きくなるために、高周波でのQは小さくなる。

2-3) 静磁界中熱処理(UFA)：熱処理温度が上昇してもHkも $\mu'$ もほとんど変化しないが、 $\mu''$ は150°C付近から小さくなり始め、250°C付近で最小になり、それ以上の温度で再び増加する。この変化は構造緩和に関係していると考えられる。



2-4) RFAとUFAとを組み合わせた2段の熱処理を行うことにより、 $\mu' < 500$ の範囲で任意の大きさの $\mu'$ と理論値に近い $\mu$ -f特性を示す膜を得ることが出来た。

2-5) マイクロ磁気素子の作製に必要なポリマーの硬化温度である $100 \sim 150^\circ\text{C}$ に対して、熱処理方法がUFAである限り、 $H_c$ や $p$ などの熱処理に敏感な特性でもほとんど変化しない。

(4) 神保, 鶴島, 内田: 日本応用磁気学会誌, 2, 4, 289 (1990)

藤野, 鶴島, 内田, 森田: 東北大学電子計測研究所報告, 第39巻第1号  
27 (1990)

(5) I. E. Lukatsky, J. J. Becker and R. O. McCoy: Trans. Magn. MAG-11, 1644 (1975)

H. Fukumori and T. Matsumoto: Trans. JIM 17, 175 (1976)



## 文献

- (1) 大沢、岩崎、明石：信学技法、MR93-18 (1993-09)
- (2) 清水、中西、清水：日本応用磁気学会誌、14、293(1990)  
細野、島田：日本応用磁気学会誌、15、299 (1991)
- (3) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. (ed. chief, T.B. Massalski, ASM International, 1990)
- (4) 神保、綱島、内山：日本応用磁気学会誌、14、289 (1990)  
細野、島田、沼沢、米田：東北大学科学計測研究所報告、第39巻第1号  
27(1990)
- (5) F.E. Luborsky, J.J. Becker and R. O. McCary: Trans.Magn. MAG-11, 1644 (1975)  
H. Fujimori and T. Masumoto: Trans. JIM 17, 175 (1976)



## 第6章 考 察

### 6-1節 グラニューラー構造、電気抵抗および高周波軟磁気特性の考察

第5章までにCo基グラニューラー高周波軟磁性膜の電気抵抗、飽和磁化、誘導異方性並びにそれらの薄膜構造との関係について示してきた。この薄膜の構造は模式的に図6-1に示すようなグラニューラー構造になっていると考えられる。その特徴は、粒子の粒径は50Å以下であり、粒子同士はかなりの部分で接合していることである。また粒界の間は約10Å以下であり、粒界と粒子とは組成的に明瞭に分離している。

ここでは、この構造で高Bs, 高 $\rho$ および軟磁性が得られる要因を検討する。すでに第3章から第5章で、グラニューラー構造は

- 1) ME-(O or N)化合物の生成熱の大きさ (第3章) と
- 2) Co/ME/(O or N)の組成比に依存していること (第3章、第4章)、  
その磁気特性と電気抵抗は
- 3) 粒子のサイズと構造 (第4章、第5章) 依存していることを見てきた。

本節では、これらの物理的意味を検討する。

#### 6-1-1) ME-O化合物の生成熱の効果

第3章で示したようにCo-ME-O膜ではME-O化合物の生成熱が大きい膜ほど膜の保磁力が小さくなることを見いだした。図6-2にはその定量的関係を示す。同図にはBs,  $\rho$ の結果も示す。Hcは生成熱の増加と共に単調に減少し、約1000 kJ以上で10 Oe以下の小さな値を示す。Bsは生成熱の増加とともに緩やかに大きくなり、SiO<sub>2</sub>からAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付近で急激に大きくなっている。

このようなHcとBsのME-O化合物の生成熱依存性の原因は以下のようにCo-ME-O膜のグラニューラー構造がMEの種類によって異なることと関係していると考えられる。すなわち、Ge-O化合物のように生成熱が小さいときは、酸素反応性スパッタでCoも幾分酸化して、成膜は金属Co-Co酸化物-Ge酸化物からなるが、Al-O化合物のように生成熱が大きいときには、Coはほとんど酸化されずに成膜は金属Co-Al酸化物のみからなると考えられる。このように考えると、Ge側ではCo酸化のために金属Coの量が少なくなるので



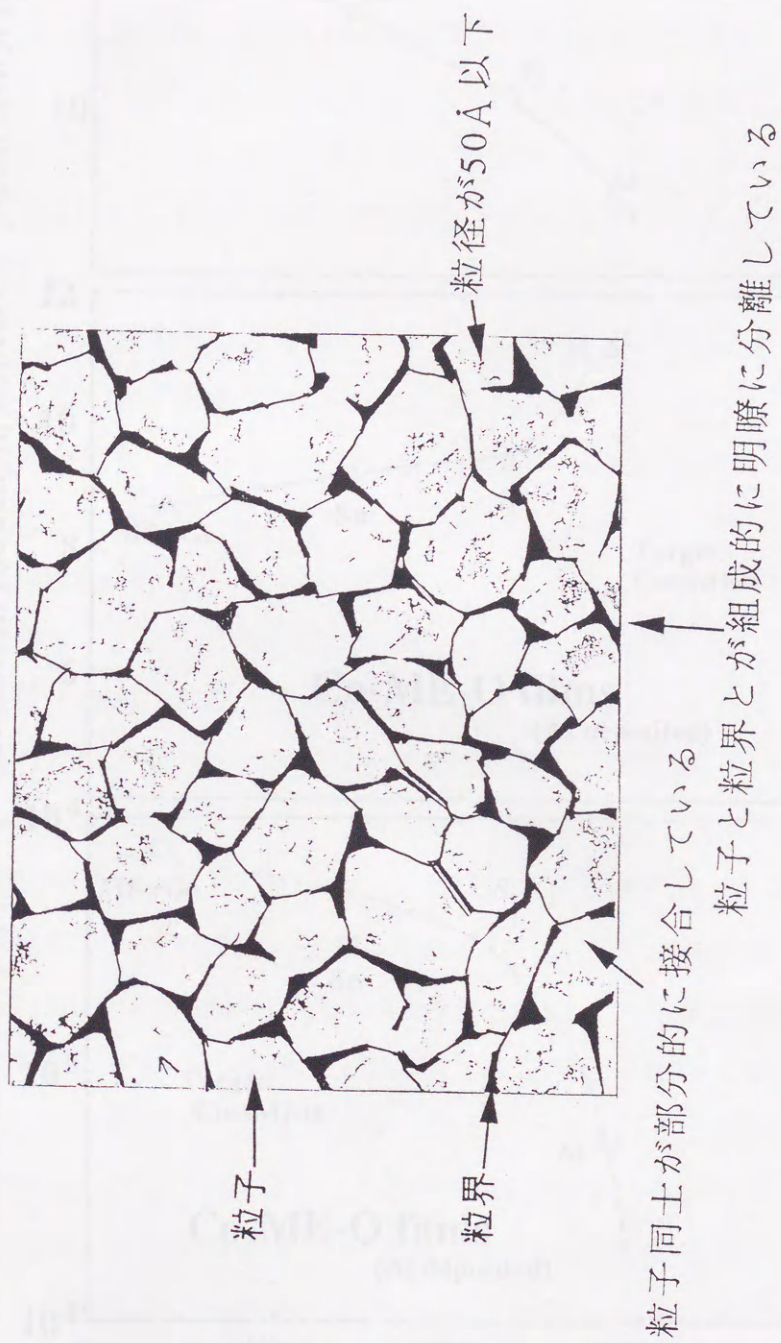


図6-1、軟磁性グラニューラー構造膜の構造の概略図



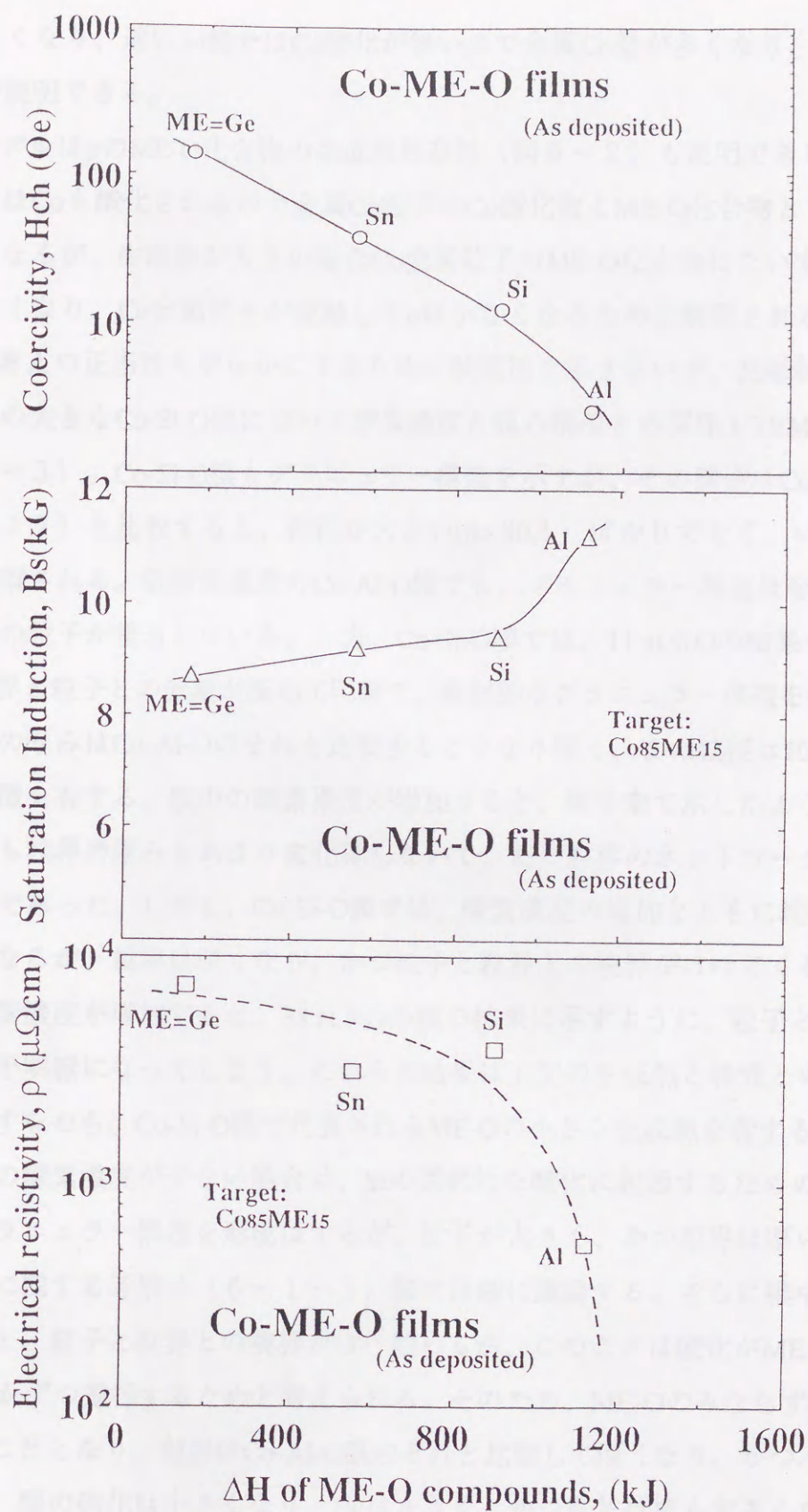


図 6-2、Co-ME-O膜の $H_c$ ,  $B_s$ ,  $\rho$ とME-O化合物の生成熱 ( $\Delta H$ )の大きさとの関係 (ME: Ge, Sn, Si, Al)



Bsは小さくなり、逆にAl側ではCo酸化が無いので金属Co量が多くなり、Bsが大きくなる事が説明できる。

このモデルは $\rho$ のME-O化合物の生成熱依存性(図6-2)も説明できる。生成熱が小さいときはCoも酸化されるので金属Co粒子はCo酸化物とME-O化合物とで分離され、 $\rho$ は大きくなるが、生成熱が大きい場合Co金属粒子のME-O化合物にたいする相対的な体積が大きくなり、Co金属同士が接触して $\rho$ は小さくなるためと解釈される。

上記の考えの正当性を明らかにするために軟磁性を示さないが、比較的ME-O化合物の生成熱の大きなCo-Si-O膜について酸素濃度と膜の構造との関係をTEMにより観察した(図6-3)。Co-Si-O膜もグラニューラー構造を示すが、その構造はCo-Al-O膜の結果(図4-17)と比較すると、粒径が大きい( $d > 80 \text{ \AA}$ )ばかりでなく、いくつかの異なる点が観察される。低酸素濃度のCo-Al-O膜でも、グラニューラー構造は形成されるが、ほとんどの粒子が接合している。一方、Co-Si-O膜では、11 at.%Oの結果から明らかなように、粒界と粒子との分離が極めて明瞭で、典型的なグラニューラー構造を形成している。また粒界の厚みはCo-Al-Oのそれと比較するとかなり厚く、また粒径は $100 \text{ \AA}$ 以上であるなどの特徴を有する。膜中の酸素濃度が増加すると、第4章で示したようにCo-Al-O膜では粒径も粒界の厚みもあり変化はしないで、ただ粒界のネットワーク構造が明瞭になるだけであった。しかし、Co-Si-O膜では、酸素濃度の増加とともに粒径は $80 \text{ \AA}$ 前後に小さくなるが、粒界は厚くなり、かつ粒子と粒界との境界がぼけてくる(18 at.%O)。さらに酸素濃度が増加すると、38 at.%Oの膜の結果に示すように、粒子と粒界との境界がさらに不明瞭になってしまう。これらの結果は上記の生成熱と特性との関係を支持している。すなわち、Co-Si-O膜で代表されるME-Oの小さな生成熱を有するCo-ME-O膜では、膜中の酸素濃度が少ない場合は、Siの選択的な酸化に起因するための相分離、すなわち、グラニューラー構造を形成はするが、粒子が大きく、かつ粒界は厚い。なお、粒径と特性とに関する考察は(6-1-3)節で詳細に議論する。さらに膜中の酸素濃度が増加すると、粒子と粒界との境界がぼけ始めるが、このことは酸化がMEのみならず、Coでも僅かずつ進行するためと考えられる。そのため、ME-OのみならずCo-Oも粒界を形成することとなり、粒界はCo-Al-O膜のそれと比較して厚くなり、かつ不明瞭になる。その結果、膜の磁化は小さくなり、Hcは大きく、かつ電気抵抗も大きくなるものと推察される。

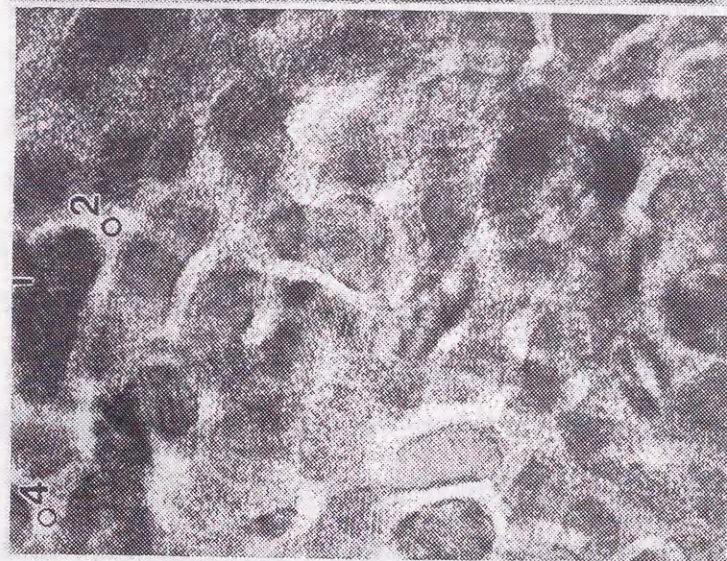
それに対して、第4章で示したようにCo-Al-O膜では酸素濃度が増加しても、特定の



# Co-Si-O Films

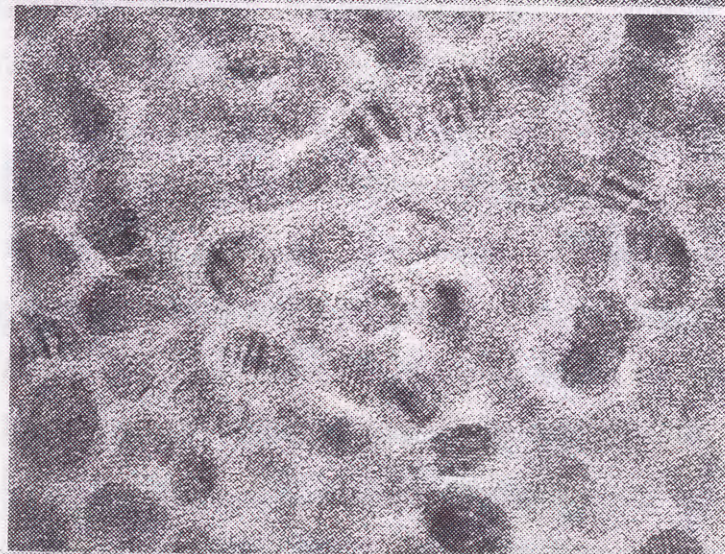
Target;  $\text{Co}_{80}\text{Si}_{20}$

x2,000K

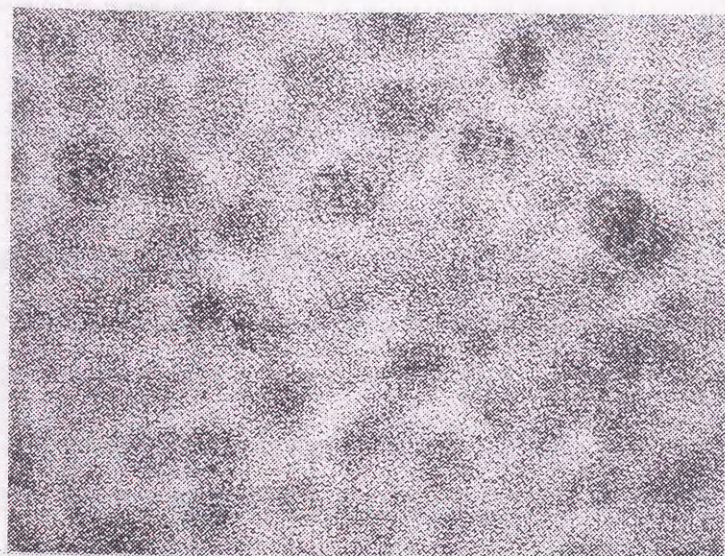


Concentration  
of Oxygen(%)

11



18



38

図6-3、種々の酸素濃度を有するCo-Si-O膜のTEM観察像



酸素濃度までCoはほとんど酸化されず、それ以上の酸素濃度でCo-O化合物に変わる。

#### 6-1-2) グラニューラー構造と磁化と電気抵抗との関係

以上の結果はCo/MEの組成比が一定のターゲットを用いて作製した結果であり、CoとMEとのターゲットの組成比が異なると、得られる膜の諸特性は異なる変化をする。図6-4にはCoとAlとの組成比の異なるターゲットを用いて作製した膜の電気抵抗率と成膜時のスパッタガス中の酸素の流量比( $f_o$ )との関係を示す。いずれも図3-6に示した結果と同様に $f_o$ に対して $\rho$ は2段階で大きくなる。初めのステップはAlの選択的酸化に伴う $Al_2O_3$ の粒界相の形成に基づいていると考えられる。注目すべき点はそのステップが現れる点での $\rho$ の大きさと酸素濃度の高さである。合金ターゲットのAl濃度が高ければ高いほど、ステップが現れる点の $\rho$ は大きく、かつ高酸素濃度側にシフトする。この結果もまたAlの選択酸化と $Al_2O_3$ の粒界相の形成が膜中で起きているという考えを支持している。すなわち、高Al濃度を含むターゲットを用いて作製した膜ほど、全Alが酸化され、そして $Al_2O_3$ の粒界相が形成されるためには、それだけ多量の酸素を必要とし、結果的に、粒界相が厚くなり、 $\rho$ が大きくなるものと推察される。

粒界が厚くなると $\rho$ のみならず、磁気的特性にも大きな影響が現れる。図6-5には $Co_{85}Al_{15}$ ターゲットを用いて作製した $Co_{60}Al_{11}O_{29}$ 膜のB-Hループと $Co_{75}Al_{25}$ ターゲットを用いて作製した $Co_{48}Al_{16}O_{36}$ のB-Hループとを示す。 $Co_{60}Al_{11}O_{29}$ 膜の結果は第4章に示したように大きな $H_k$ を有する典型的な軟磁性膜のヒステリシスループを示すのに対して、 $Co_{48}Al_{16}O_{36}$ 膜は1 Oe以下の $H_c$ を示し、5 kOeの最大磁場を印加しても未だ飽和しない形状のB-Hヒステリシスループを示す。この形状は超常磁性体のそれに類似しており、 $Co_{48}Al_{16}O_{36}$ 膜は超常磁性体になっていることを示唆している。この磁気特性の変化は膜の電気抵抗率の値の変化と一致する。すなわち、 $Co_{60}Al_{11}O_{29}$ 膜の $\rho$ が $10^2 \mu\Omega cm$ 台であるのに対して、 $Co_{48}Al_{16}O_{36}$ 膜のそれは $10^5 \mu\Omega cm$ 台と約3桁の大きさを示す。

$Co_{48}Al_{16}O_{36}$ 膜の超常磁性的なヒステリシスループと大きな $\rho$ は $Co_{60}Al_{11}O_{29}$ 膜に比較して、粒界がより厚くかつ明瞭なネットワーク構造が形成されているためと推察される。そのため、50 Å以下の粒径の高Co濃度の粒子は磁気的にも電気的にも分離してしまい、超常磁性体的な振る舞いと大きな $\rho$ を示すものと考えられる。

上記の仮説を確認するために異なるCo/Alの組成比のターゲットを用いて作製した



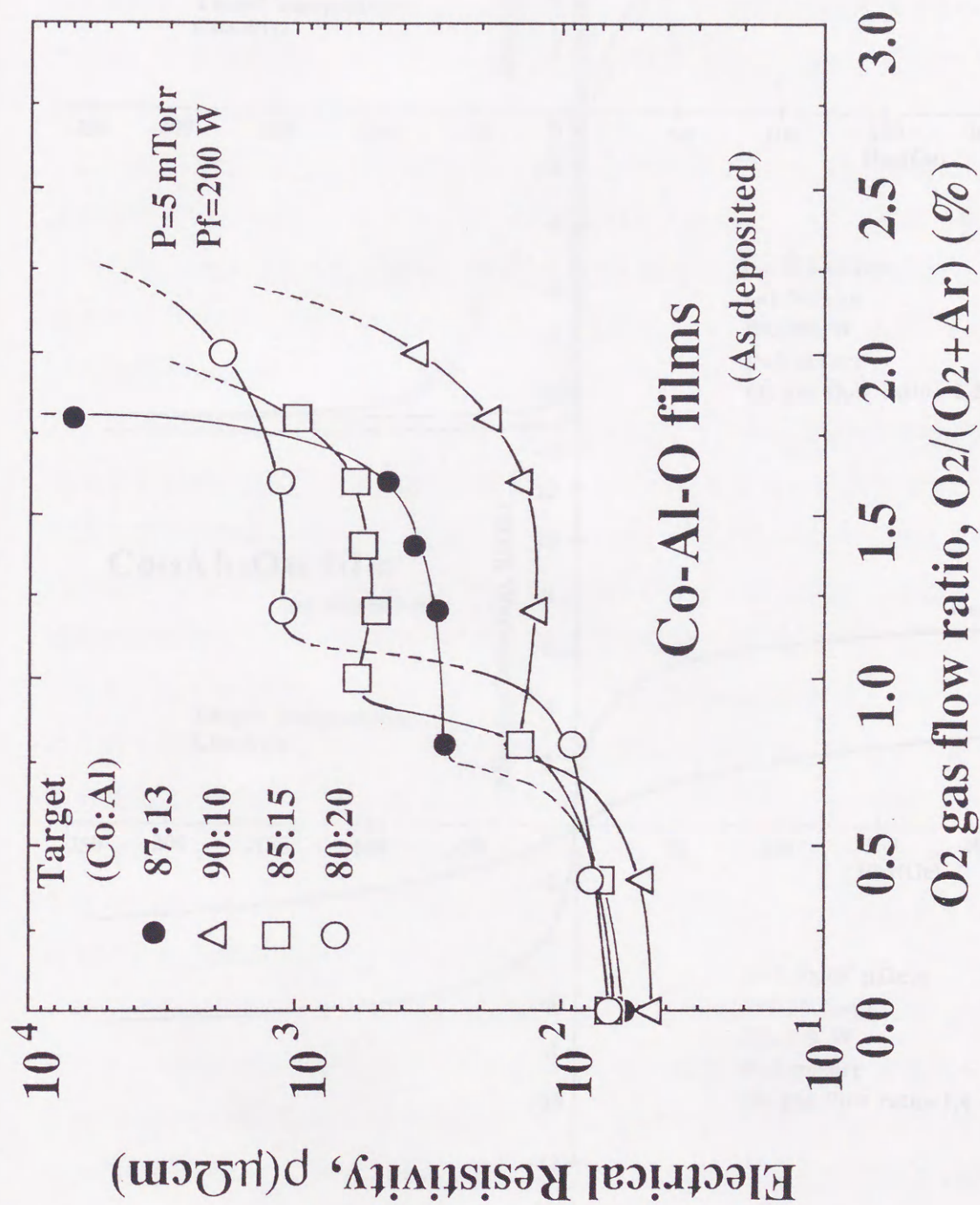


図6-4、種々の組成比のCo-Alターゲットを用いて作製した  
Co-Al-O膜の $\rho$ とスパッタガス中の酸素流量比との関係



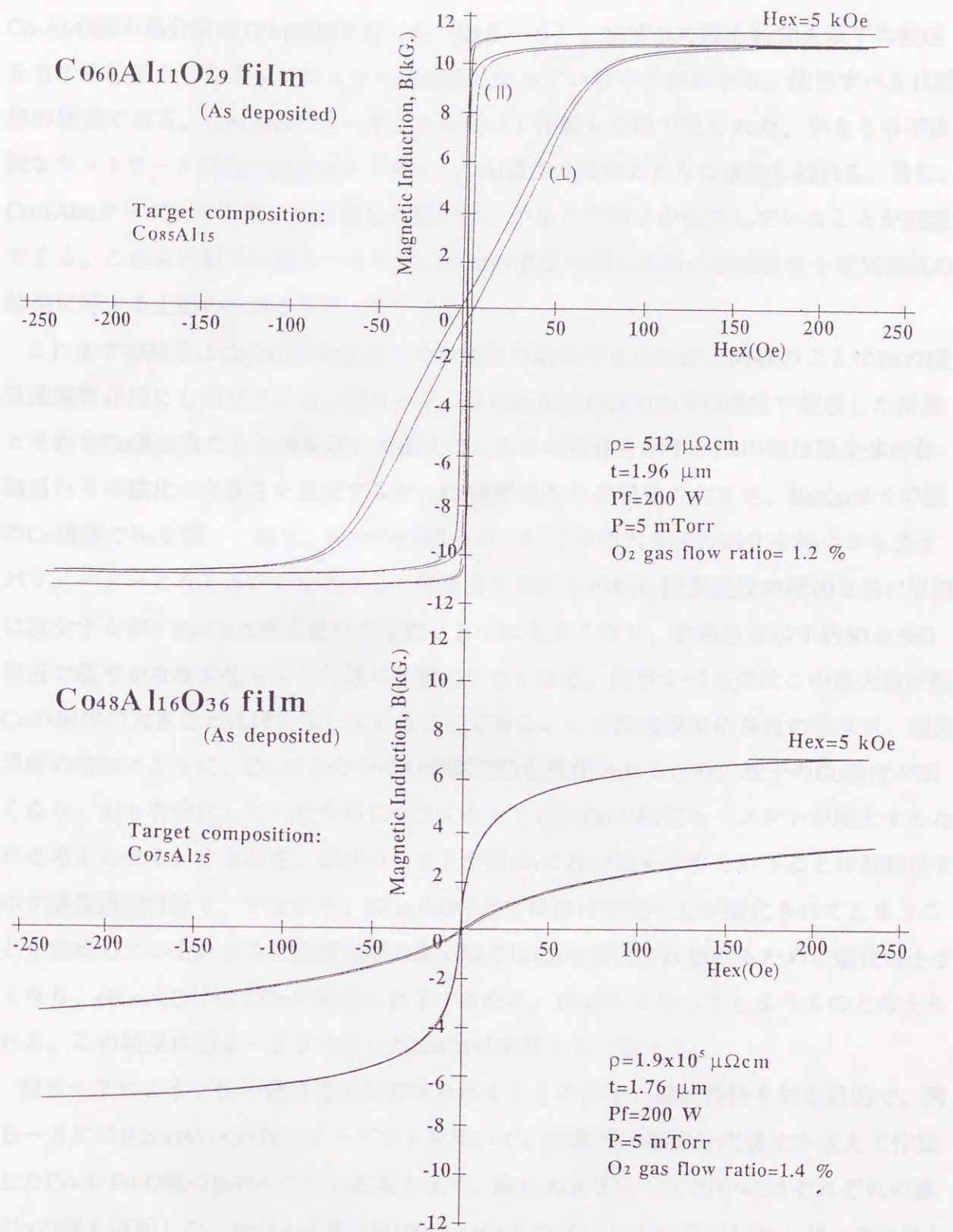


図 6-5、組成の異なる Co-Al-O 膜の B-H ヒステリシスループ

(a) : 高 Co 濃度膜、(b) : 低 Co 濃度膜



Co-Al-O膜の高分解能TEM観察を行った（図6-6）。いずれの膜も約50 Å以下の粒径を有する粒子からなるグラニューラー構造膜になっていることがわかる。注目すべきは粒界の形態である。Co<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>のターゲットを用いて作製した膜で見られた、かなりの不連続なネットワーク構造の粒界がターゲットのAl濃度の増加とともに接続し始める。特に、Co<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>ターゲットを用いて作製した膜では、かなりの粒子が孤立していることが観測できる。これらの結果は図6-5で示したAlの濃度の異なる膜の磁気特性や電気抵抗の結果に対する上記の結果を支持している。

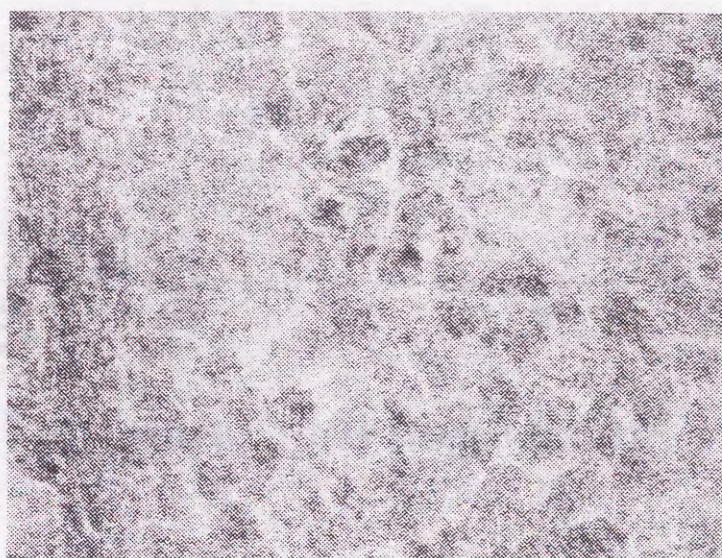
これまでの結果はCo/ME比を変化させた場合の結果であったが、同様のことはBsの酸素濃度依存性にも観察される。図6-7にはCo<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>-O膜のBsをO濃度で整理した結果とそれをCo濃度当たりで再整理した磁化の大きさの変化を示す。Bsの値は膜全体の体積当たりの磁化の大きさを意味するが、Co濃度当たりの磁化の大きさ、Bs/Coはその膜のCo濃度でBsを割った値で、膜中のCo原子がどれだけの大きさの磁化を持つかを表すパラメーターと考えることができる。酸素濃度当たりのBsは酸素濃度の増加と共に単調に減少するが、Bs/Coは酸素濃度の増加とともに大きくなり、軟磁性を示す約30 at.%O付近で緩やかな最大値を示した後に急激に小さくなる。注目すべき点はこの最大値が純Coの磁化の大きさとほぼ一致していることである。この酸素濃度依存性の結果は、酸素濃度の増加とともに、Co-Al合金中のAlが選択的な酸化されるため、粒子のCo濃度が高くなり、Alと合金化していたために小さくなっていたCoの磁気モーメントが増大するためと考えられる。すなわち、磁化の大きさが純Coに近い値を示すということは軟磁性を示す酸素濃度付近で、すなわち、30 at.%O付近ではほぼ全部のAlが酸化されてしまうことを意味している。さらに酸素濃度の高い膜ではCoも酸化され始めるために磁化は小さくなり、60 at.%O付近でCoの酸化も終了するため、BsはOになってしまうものと考えられる。この結果は図4-20で示したESCAの結果とも一致する。

図6-7のようなBsの酸素濃度依存性を示すときの詳細な磁気特性を知る目的で、図6-8には(Co<sub>0.87</sub>Si<sub>0.13</sub>)<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>ターゲットを用いて、成膜時の酸素分流量比を変えて作製したCo-Si-Pd-O膜のB-Hループの結果を示す。酸化の目安として図中にはそれぞれの膜のpの値も併記した。Bsはpの値が約1000 μΩcmまではほとんど変化しないが、それ以上では大きくなるにつれてBsは小さくなる。注目すべきことは高磁場での磁化率の大きさである。磁化率は電気抵抗が約10<sup>3</sup> μΩcmまでは極めて小さく、5 kOeの印加磁場でほぼ0になるが、10<sup>4</sup> μΩcm以上の膜ではpが大きくなればなるほど磁化率は大きくなる。そし

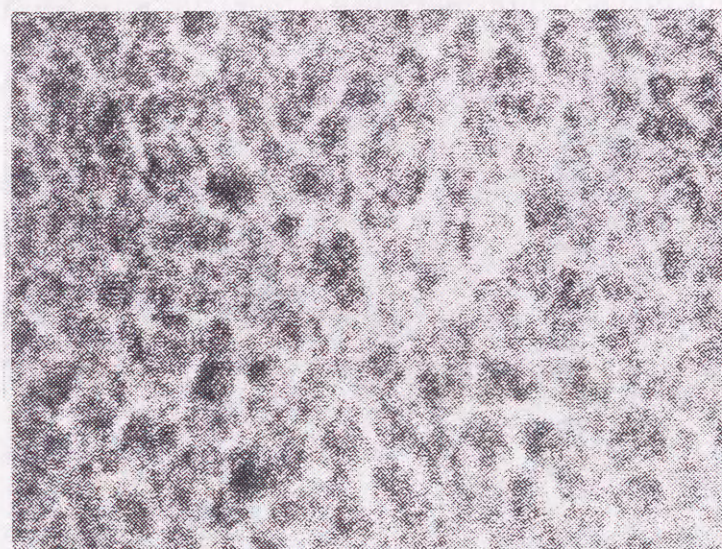


# Co-Al-O films

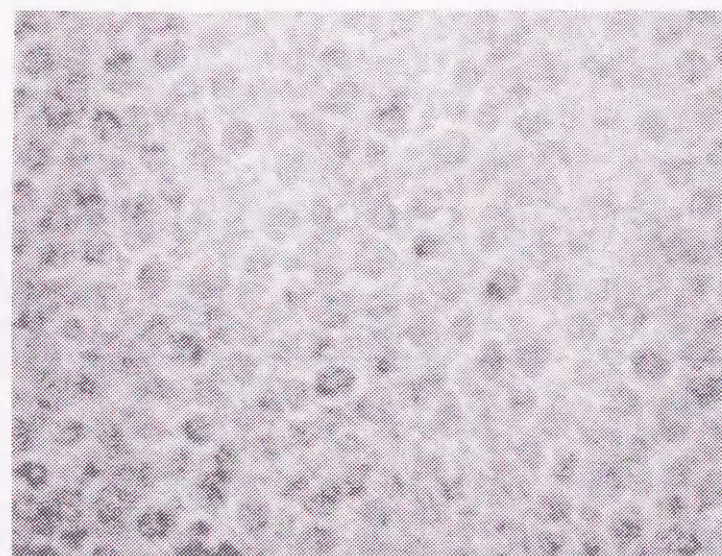
0 100 (Å)



**Co60Al10O30**  
(Co85Al15-O)



**Co57Al12O31**  
(Co80Al20-O)



**Co49Al16O35**  
(Co75Al25-O)

図6-6、Co濃度の異なるCo-Al-O膜のTEM観察像



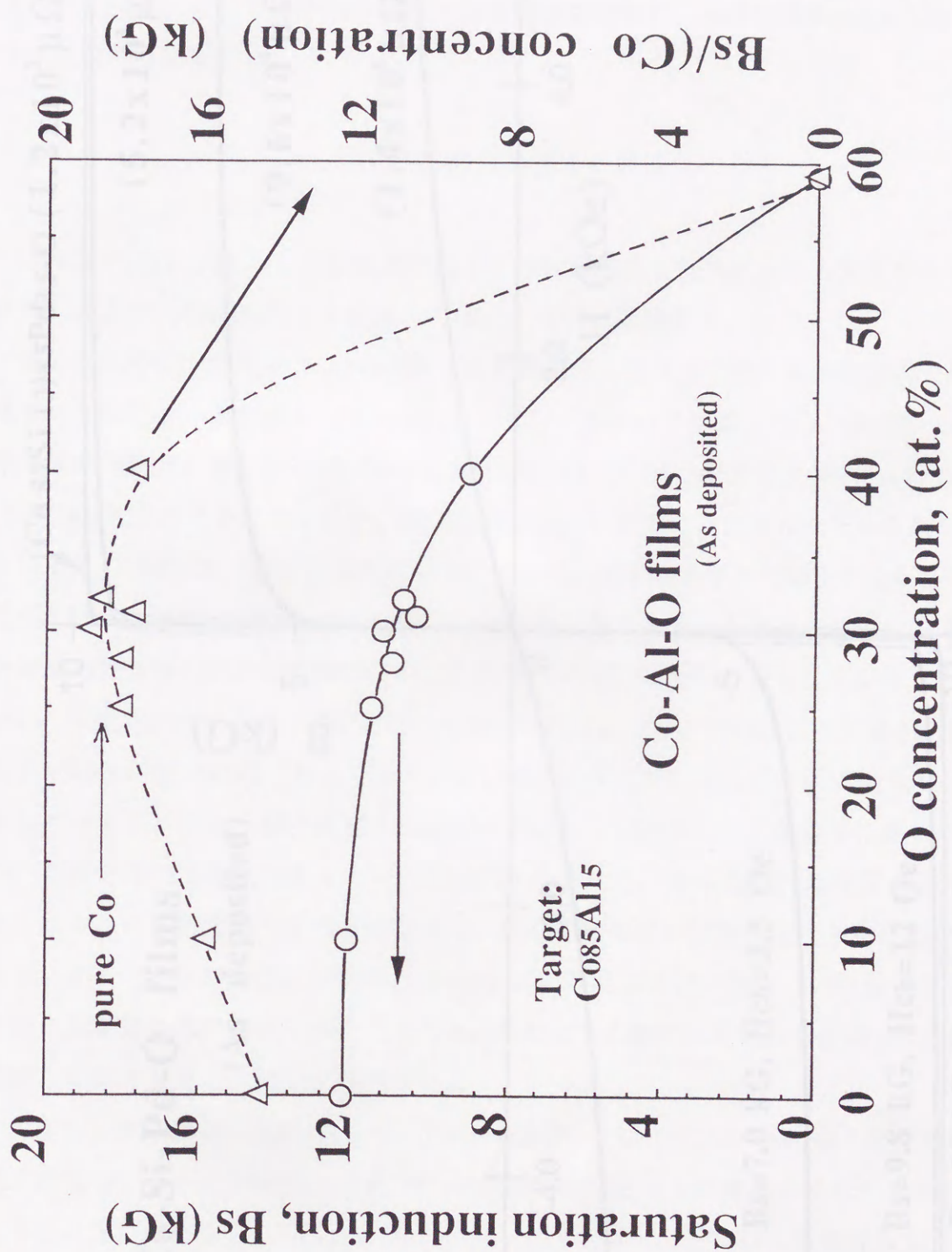


図6-7、Co-Al-O膜の $B_s$ とCo濃度当たりの $B_s$ との酸素濃度依存性



# Co-Si-Pd-O films

(As deposited)

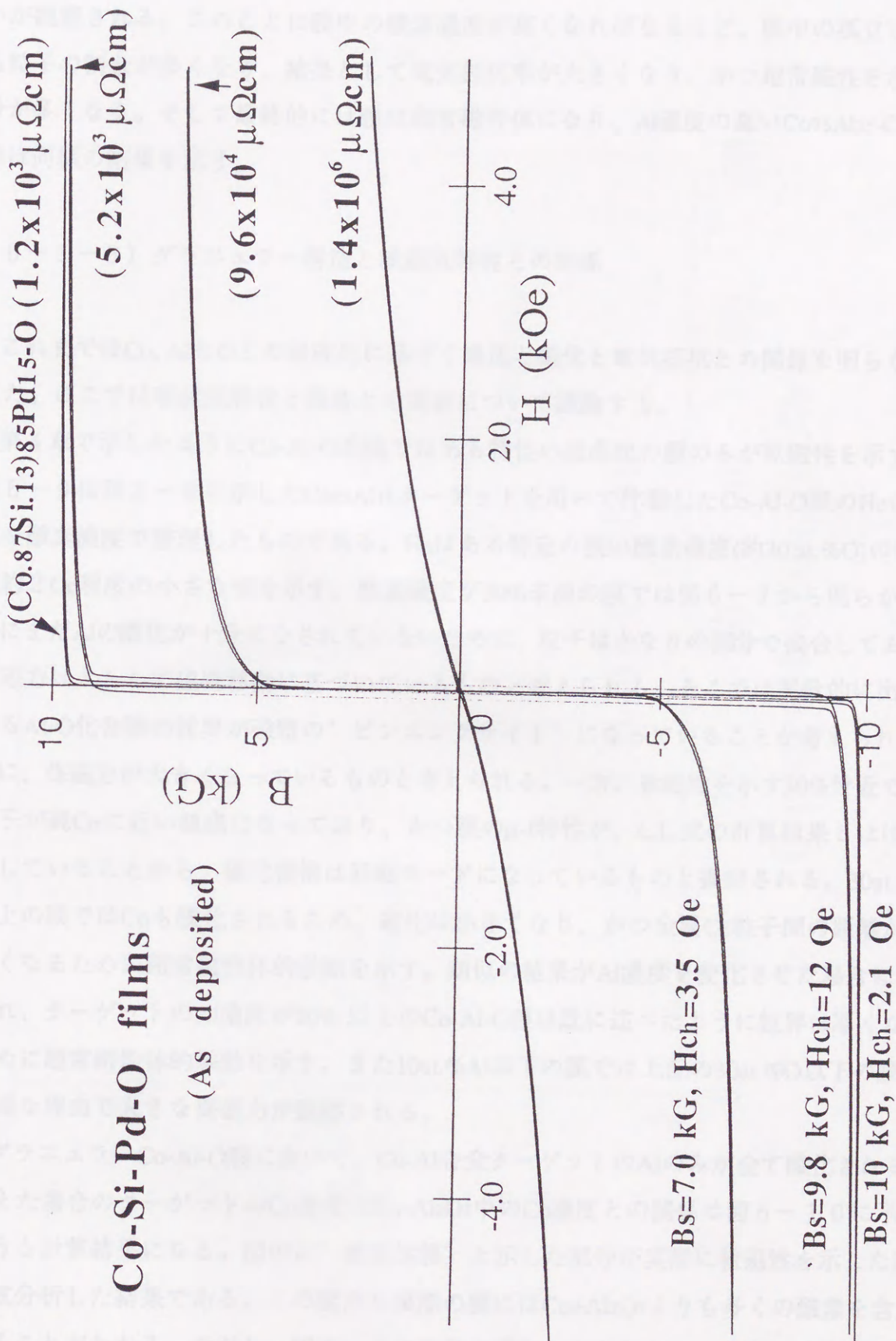


図6-8、異なる酸素濃度のCo-Si-Pd-O膜の $\rho$ とB-Hヒステリシスループ



て $1.4 \times 10^6 \mu\Omega\text{cm}$ の値を示す膜では、図6-5で示したような典型的な超磁性的な振る舞いが観察される。このことは膜中の酸素濃度が高くなればなるほど、膜中の孤立している粒子の割合が多くなり、結果として電気抵抗率が大きくなり、かつ超常磁性を示す成分が多くなる。そして最終的には膜は超常磁性体になり、Al濃度の高い $\text{Co}_{75}\text{Al}_{25}\text{-O}$ 膜とはほぼ同様の結果を示す。

### 6-1-3) グラニューラー構造と軟磁気特性との関係

これまではCo, AlとOとの組成比に基づく構造と磁化と電気抵抗との関係を明らかにしてきた。ここでは軟磁気特性と構造との関係について議論する。

第4章で示したようにCo-Al-O系膜ではある特性の組成比の膜のみが軟磁性を示す。図6-9は図3-8に示した $\text{Co}_{85}\text{Al}_{15}$ ターゲットを用いて作製したCo-Al-O膜のHcの結果を酸素濃度で整理したものである。Hcはある特定の狭い酸素濃度(約30 at.%O)の領域で約2 Oe程度の小さな値を示す。酸素濃度が30%未満の膜では図6-7から明らかのようにまだAlの酸化が十分になされていないために、粒子はかなりの部分で接合しており、保磁力は主として磁壁移動に基づいているものと考えられる。そこでは部分的に出来ているAl-O化合物の粒界が磁壁の”ピンニングサイト”になっていることが考えられるために、保磁力が大きくなっているものと考えられる。一方、軟磁性を示す30%付近では、粒子が純Coに近い組成になっており、かつ膜の $\mu$ -f特性が、L.L.式の計算結果とはほぼ一致していることから、磁化機構は回転モードになっているものと推察される。30at.%O以上の膜ではCoも酸化されるため、磁化は小さくなり、かつ金属Co粒子間の距離が大きくなるために超常磁性体的挙動を示す。類似の結果がAl濃度を変化させた場合にも見られ、ターゲットのAl濃度が20%以上のCo-Al-O膜は既に述べたように粒界は厚くなるために超常磁性体的挙動を示す。また10at.%Al以下の膜では上記の30at.%O以下の膜と同様な理由で大きな保磁力が観察される。

グラニューラーCo-Al-O膜において、Co-Al合金ターゲットのAlのみが全て酸化されると考えた場合のターゲットのCo濃度とCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のCo濃度との関係は図6-10に示すような計算結果になる。図中に”軟磁性膜”と示した部分が実際に軟磁性を示した膜を組成分析した結果である。この図から実際の膜にはCo+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも多くの酸素を含んでいることがわかる。ただし、図6-7の結果の磁化の大きさから、余剰の酸素がCoと結



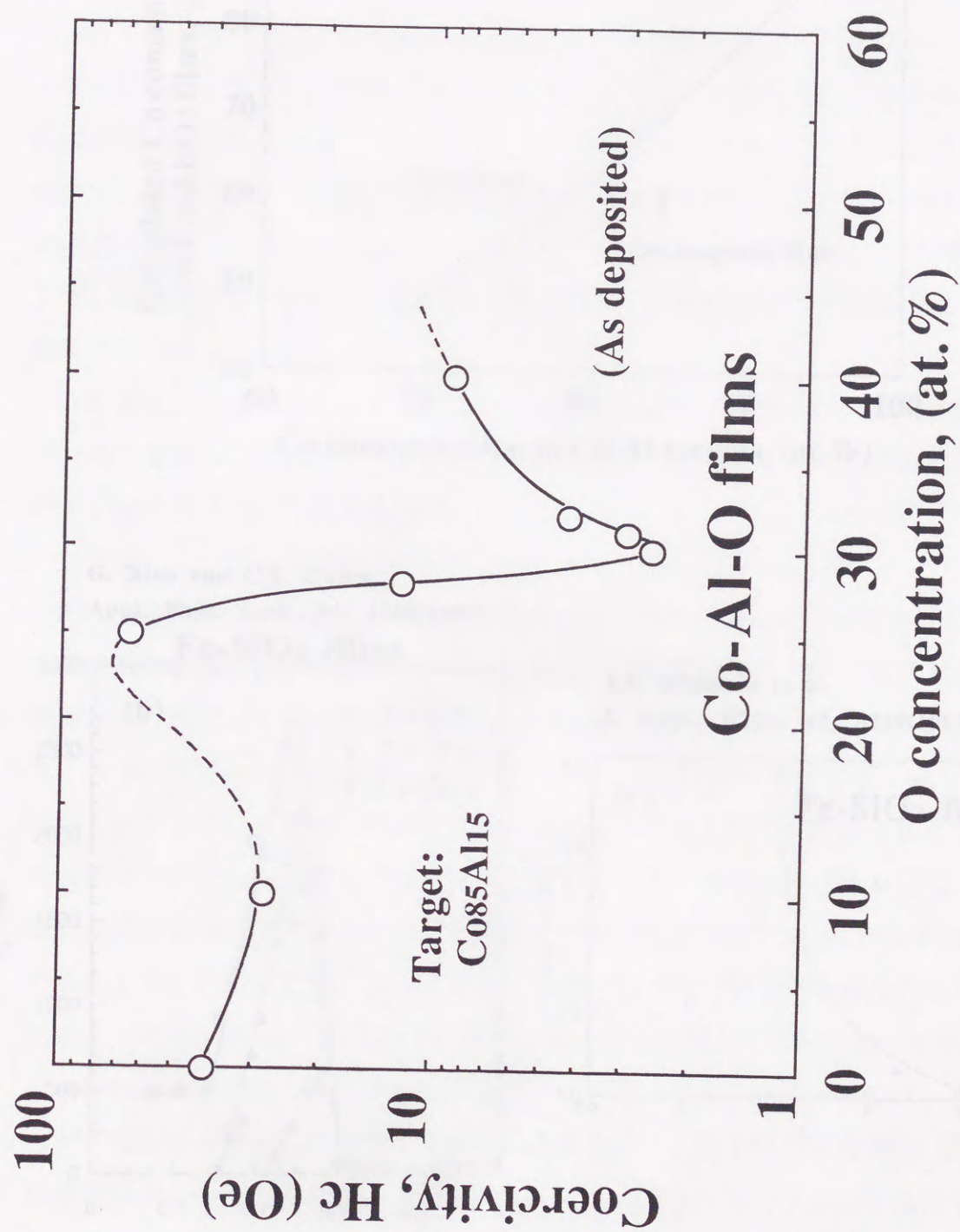
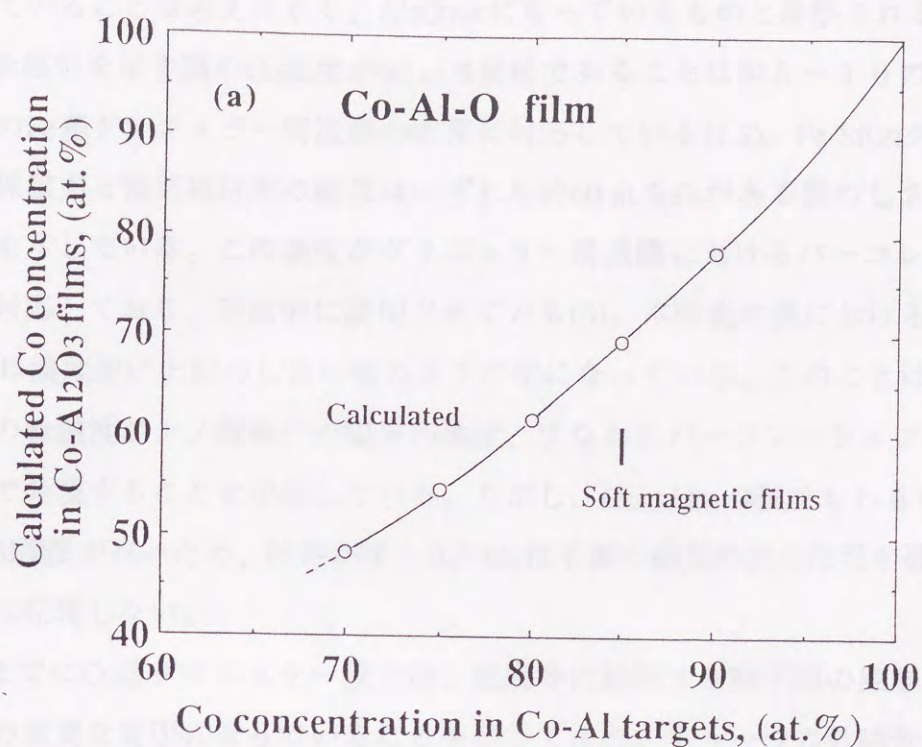
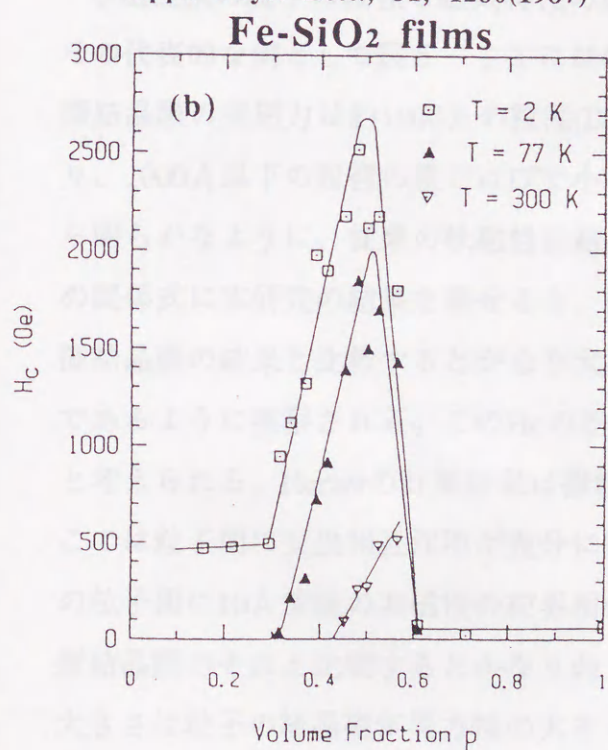


図 6-9、 $\text{Co}_{85}\text{Al}_{15}$  ターゲットを用いて作製した Co-Al-O 膜の  $H_c$  と膜中の酸素濃度との関係





G. Xiao and C.L. Chien,  
Appl. Phys. Lett., 51, 1280(1987)



A.S. Edelstein et al,  
J. Appl., Phys., 61, 3320(1987)

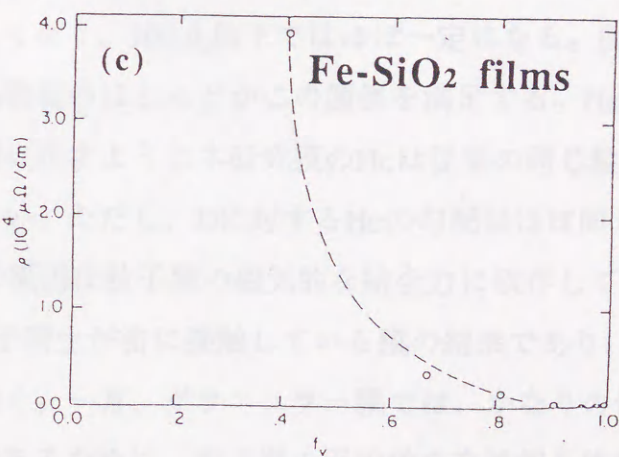


図 6-10、(a) : Co-Alターゲットの Co濃度とCo-Al-O膜中のCo濃度、Fe-SiO<sub>2</sub>膜中の Fe濃度とHc (b)とρ (c)との関係



びついていることは考えにくく、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{X}$ になっているものと推察される。

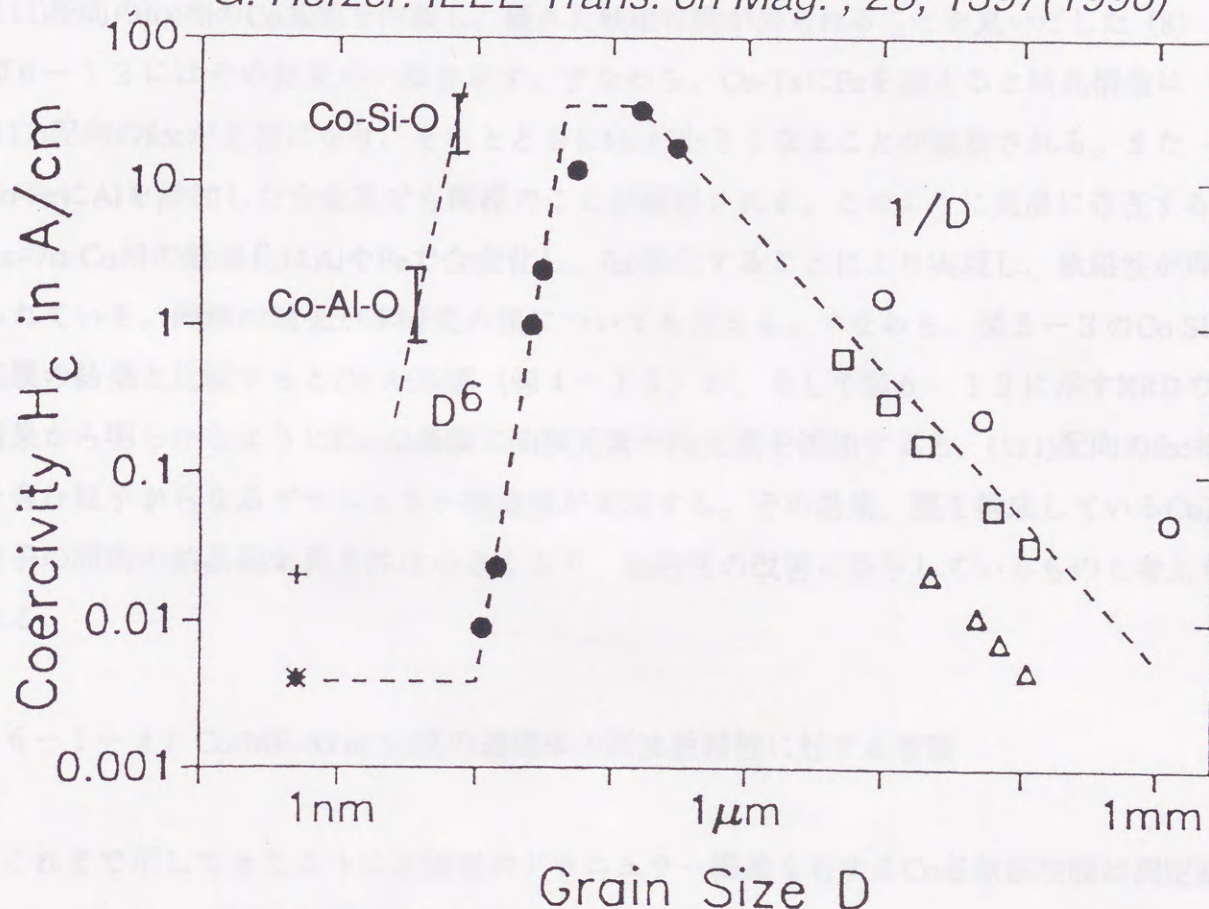
また軟磁性を示す膜のCo濃度が60 at.%前後であることは図6-10の下段に示すような従来のFe基グラニューラー構造膜の結果に対応している(1,2)。Fe-SiO<sub>2</sub>グラニューラー構造膜の保磁力と電気抵抗率の結果はいずれも約60 at.%Feがある種のしきい値になっていることを示している。この濃度がグラニューラー構造膜におけるパーコレーションのしきい値に対応しており、理論的に説明されている(3)。本研究の膜における軟磁性を示すCo濃度は濃度的に上記のしきい値の直下の値になっている。このことはグラニューラー構造膜での軟磁性がナノ微細化の限界の濃度、すなわちパーコレーションのしきい値付近の濃度で発現することを示唆している。ただし、Co<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>-O膜でもしきい値が観察されるが、Al濃度が高いため、粒界が厚くなりCo粒子間の磁氣的相互作用が弱くなるために、軟磁性は発現しない。

これまでにCo基グラニューラー膜では、組成等に起因する粒子間の距離が軟磁性の発現のための重要な要因になっていることを示してきた。もう一つの軟磁気特性を制御する因子が粒子のサイズと磁気異方性の大きさである。ここでは、初めに粒子のサイズについて議論し、つぎにその結晶磁気異方性について述べる。

軟磁性膜の粒子の粒径と磁気特性の関係については詳細な研究がなされている(4)。その代表的な例として図6-11にはG. Herzerの結果を示す(5)。彼の計算によれば、微結晶膜の保磁力は約1000 Åの粒径(D)までは粒径の減少とともに1/Dの割合で大きくなり、1000 Å以下の粒径の膜ではD<sup>6</sup>で小さくなり、100 Å以下ではほぼ一定になる。図から明らかなように、従来の軟磁性微結晶物質のほとんどがこの関係を満足する。Herzerの関係式に本研究の結果を載せると、図に示すように本研究膜のH<sub>c</sub>は従来の同じ粒径の微結晶膜の結果と比較するとかなり大きい。ただし、Dに対するH<sub>c</sub>の勾配はほぼ同じ値であるように推察される。このH<sub>c</sub>の差の原因は粒子間の磁氣的な結合力に依存していると考えられる。Herzerの計算結果は微粒子同士が密に接触している膜の結果であり、ここでは粒子間に交換相互作用が十分に働く。一方、グラニューラー膜では、かなりの個所の粒子間に10 Å前後の非磁性の粒界相があるために、粒子間の平均的な交換相互作用が微結晶膜のそれと比較するとかなり弱くなっていると推察できる。強磁性体の保磁力の大きさは粒子の結晶磁気異方性の大きさに比例し、交換相互作用の強さに反比例することが知られている(6)ことから、交換相互作用の小さなグラニューラー構造膜のH<sub>c</sub>は小さくなるものと考えられる。



G. Herzer: IEEE Trans. on Mag. , 26, 1397(1990)



- \* (+) amorphous Co (Fe)-base
- nanocrystalline  $\text{Fe}-\text{Cu}_{0.1}\text{Nb}_3(\text{SiB})_{22.5}$
- Fe-Si 6.5 wt%
- 50 Ni-Fe

図6-11、Co基グラニューラー膜と微結晶膜の粒径と $H_c$ との関係



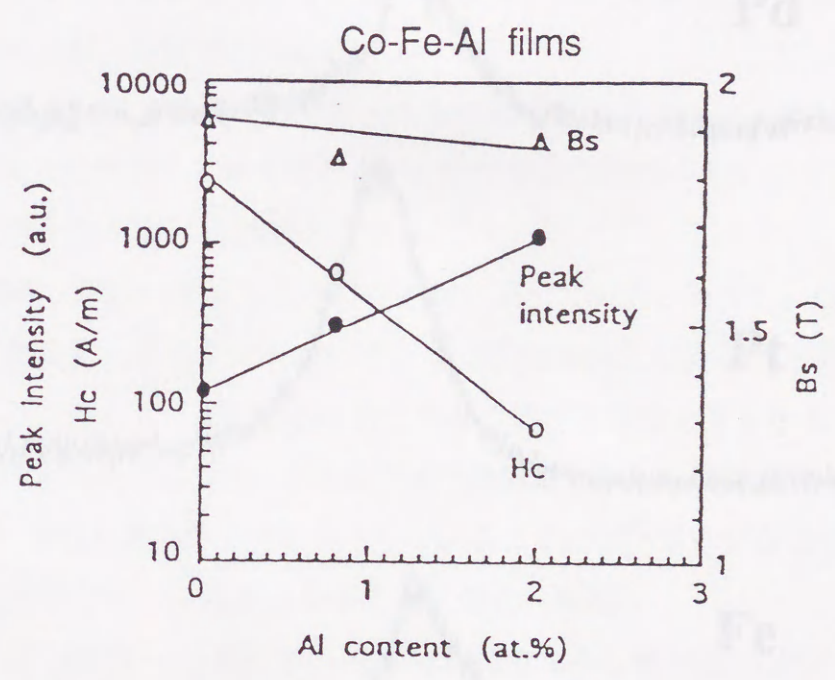
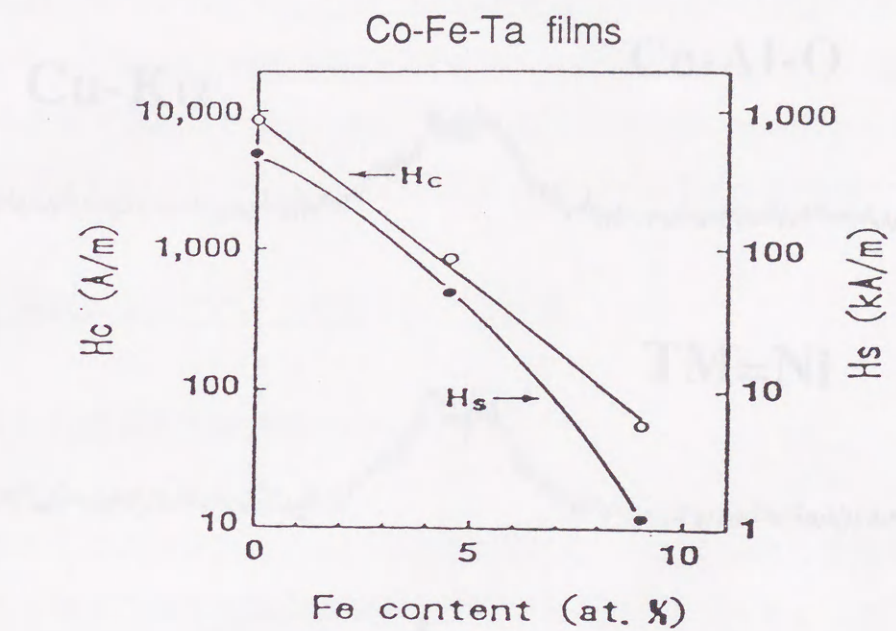
保磁力を小さくするもう一つの方法が、上記で一部言及したように、粒子の結晶磁気異方性を小さくすることである。島田らはこのことに着目し、計算した結果、(111)方向を優先配向とするfccまたはbcc相が最も小さな結晶磁気異方性を示すことを見だし、実際に、GaAs単結晶基板上にFeのbcc(111)膜を作製し、実験的にも証明している(7)。同様の観点にたつて、大沢等はCo基合金膜でその合金組成を調整することによって(111)配向のfcc相のCo基膜を作製し、優れた軟磁性膜が得られることを見いだした(8)。図6-12にはその結果の一部を示す。すなわち、Co-TaにFeを加えると結晶構造は(111)配向のfccが主相になり、それとともにHcが小さくなることが観察される。またCo-FeにAlを添加した合金系でも同様のことが観察される。このように高温に存在するfccの $\alpha$ -Co相の低温化はAlやFeで合金化し、fcc膜化することにより実現し、軟磁性が得られている。同様の結果が本研究の膜についても言える。すなわち、図5-3のCo-Si基膜の結果と比較するとCo-Al基膜(図4-13)が、そして図6-13に示すXRDの結果から明らかなようにCo-Al基膜にNi族元素やFe元素を添加すると、(111)配向のfcc相を含む粒子からなるグラニューラー構造膜が実現する。その結果、膜を構成しているCo基粒子の面内の結晶磁気異方性は小さくなり、軟磁性の改善に寄与しているものと考えられる。

#### 6-1-4) Co-ME-(O or N)膜の透磁率の周波数特性に対する考察

これまで示してきたように本研究のグラニューラー構造を有するCo基軟磁性膜は測定限界の500 MHzまで優れた透磁率の周波数特性を示す。これらの結果は異方性の分散がないものとして計算したL.L.の運動方程式から得られる結果(11)とよく一致している。この結果はグラニューラー構造膜の大きな電気抵抗値とともに本研究膜の特徴である大きなHkに負うところが多い。この大きなHkは磁場中成膜時に印加される誘導磁気異方性に起因している。この誘導磁気異方性の大きさは $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ であり、従来のCo基アモルファス合金のそれ(9)と比較すると1桁以上大きい。また従来のCo基アモルファス合金の誘導磁気異方性の原因は原子対モデル(10)でよく説明出来るのに対して、本研究の膜ではCo以外の異種の磁性原子がないだけに、単純に原子対モデルを適用することが困難であり、現状ではその原因がまだわからない。

Ni族元素を添加するとHkはさらに大きくなる。図6-13に示すNi族元素を添加し





大沢、岩崎、明石：信学技報、MR93-18(1993-09)

図 6 - 1 2、Co-Fe-Ta膜のFe濃度と $H_c$ との関係と、Co-Fe-Al膜のAl濃度と $H_c$ との関係



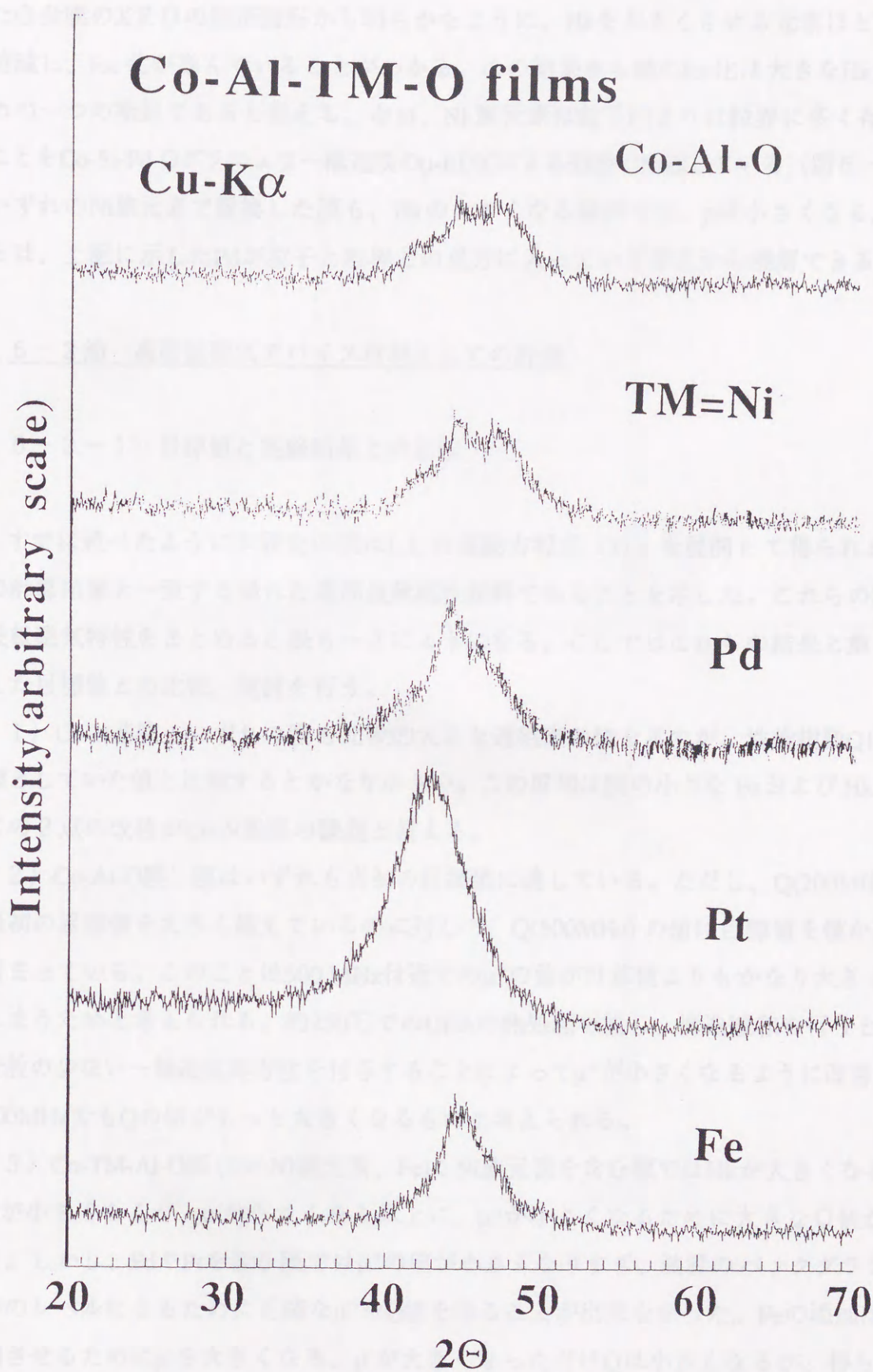


図 6-13、Co-Al-TM-O膜のXRD回折図形



た合金膜のXRDの回折図形から明らかなように、Hkを大きくさせる元素ほどhcp相が消滅し、fcc化が進んでいることがわかる。この結果から膜のfcc化は大きなHkを得るための一つの指針であると言える。なお、Ni族元素は粒子内よりは粒界に多く存在することをCo-Si-Pd-Oグラニューラ構造膜の $\mu$ -EDXによる観察で確認している（図6-14）。いずれのNi族元素で置換した膜も、Hkの大きくなる範囲では、 $\rho$ は小さくなる。このことは、上記に示したPdが粒子と粒界との双方に入っている事実から理解できる。

## 6-2節 高周波磁気デバイス材料としての評価

### 6-2-1) 目標値と実験結果との比較

すでに述べたように本研究の膜はL.L.の運動方程式(11)を展開して得られる $\mu$ -f特性の計算結果と一致する優れた高周波軟磁性材料であることを示した。これらの膜の高周波軟磁気特性をまとめると表6-2ようになる。ここではこれらの結果と第1章で示した目標値との比較、検討を行う。

1) Co-N基膜：いずれの膜も比較的大きな透磁率の値を示すが、性能指数Qは当初目標としていた値と比較するとかなり小さい。この原因は膜の小さなBsおよびHkであり、この2点の改善がCo-N基膜の課題と言える。

2) Co-Al-O膜：膜はいずれも当初の目標値に達している。ただし、Q(200MHz)の値は当初の目標値を大きく越えているのに対して、Q(500MHz)の値は目標値を僅か越えるに留まっている。このことは500MHz付近での $\mu''$ の値が計算値よりもかなり大きくなってしまったためと考えられる。約250℃でのUFAの熱処理を施し、構造緩和を行うと共に、分散の少ない一軸磁気異方性を付与することによって $\mu''$ が小さくなるように改善すれば、500MHzでもQの値がもっと大きくなるものと考えられる。

3) Co-TM-Al-O膜(TM: Ni族元素、Fe)：Ni族元素を含む膜ではHkが大きくなるために $\mu'$ が小さくなるが、 $\mu'$ が小さくなる以上に、 $\mu''$ が小さくなるために大きなQ値が得られる。しかし、PdやPtを含む膜では $\mu''$ の値が小さくなりすぎ、装置のバックグラウンドと同等のレベルになるために正確な $\mu''$ やQ値を得ることが出来なかった。Feの添加はBsを増加させるために $\mu'$ を大きくなる。 $\mu'$ が大きくなっただけQは小さくなるが、得られた $\mu$ -f特性は熱処理無しでも計算値と良く一致し、目標値に達している。



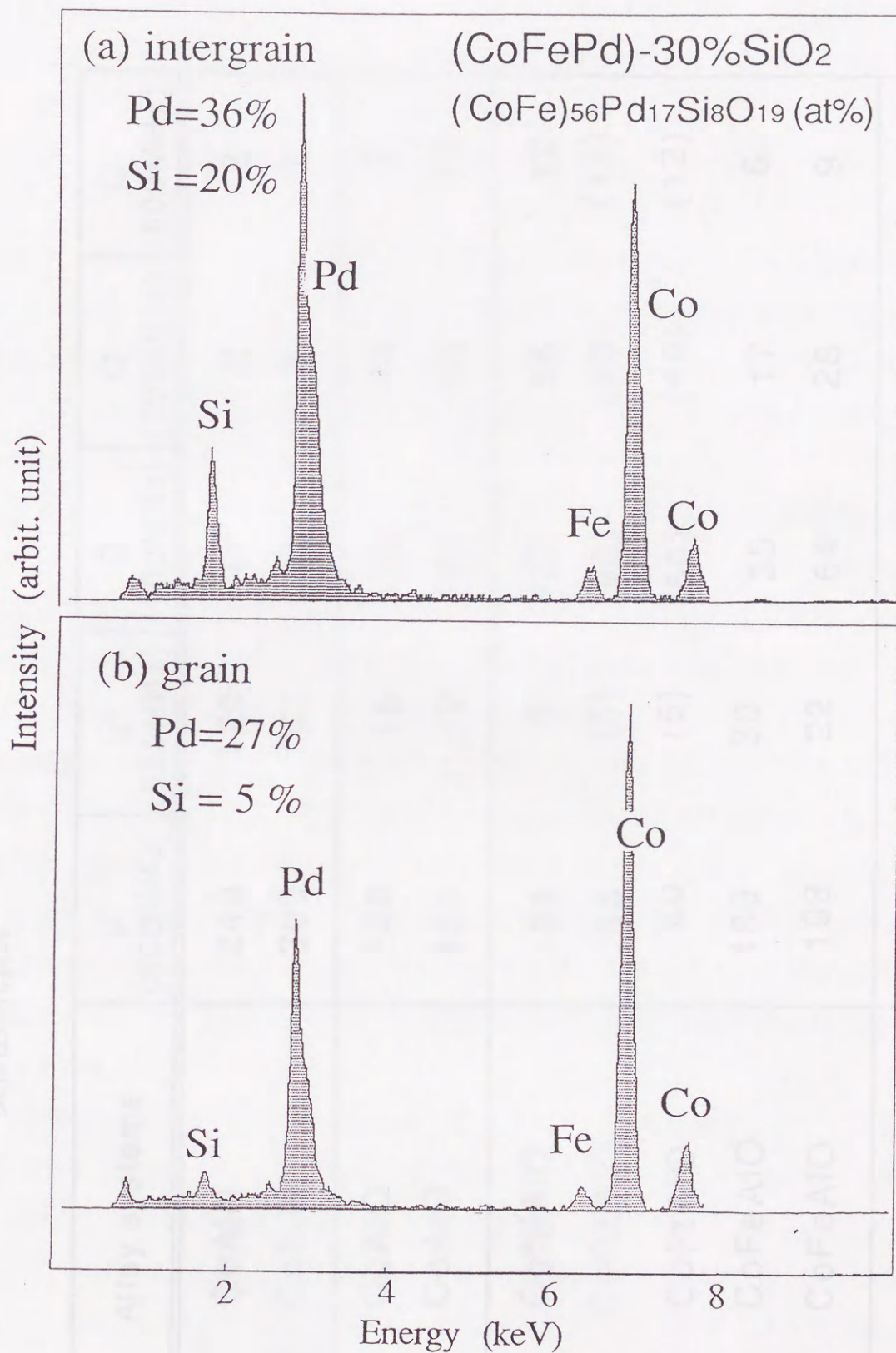


図6-14、 $\mu$ -EDXによるCo-Fe-Pd-Si-O膜の粒子(a)と粒界(b)との組成分析結果



表6-1、本研究で見いだしたグラニューラー構造を有するCo基軟磁性膜の高周波軟磁気特性の代表例

Alloy systems	$\mu'$ (500MHz)	$\mu''$ (500MHz)	Q (100MHz)	Q (200MHz)	Q (500MHz)
CoAlN	240	120	17	8	2
CoSiN	300	160	11	5	2
CoAlO	128	18	122	48	7
CoAlO	155	12	148	65	12
CoNiAlO	98	8	137	56	12
CoPdAlO	55	(5)	(60)	(40)	(11)
CoPtAlO	60	(5)	(50)	(40)	(12)
CoFeAlO	189	30	35	17	6
CoFeAlO	198	22	64	28	9
CoPdAlO*	265	62	27	12	4

(t=2.0~3.0  $\mu\text{m}$ ) (\* : UFA at 140 C after RFA at 250 C)



大きな $H_k$ を有するCo-TM-Al-O膜にRFAの処理を施すことにより広範囲に $H_k$ の大きさを制御することが出来るが、得られる $\mu'$ の大きさは高々500である。これは約 $H_k < 30$  Oe以下では $\mu' = B_s/H_k$ を満足しなくなるためであり、その原因はまだわからない。

#### 6-2-2) 応用の観点からみた本研究膜の位置づけ

マイクロ磁気デバイス化で最近注目されているものが薄膜トランス、薄膜インダクタを用いたコンバータ(12)やノイズフィルタであり(13)、半導体素子との集積化の動きさえもなされている(14)。その他にMIGヘッド(15)やLCフィルタ(16)の応用等も検討されている。これらの応用の中で最も研究が進んでいる2点について本研究の磁性膜を考察した結果を以下に述べる。

1) チョップパ形コンバータのための薄膜インダクタ：低消費電力携帯機器用電源を目指してチョップパ形コンバータの小型化、薄形化の研究がなされている。そのために特性の異なる軟磁気特性の薄膜を用いてインダクタを作製し、特性の検討を行った結果、アモルファスCoNbZr膜を用いて作製したコンバータにおいて、1.6 MHzのスイッチング周波数、出力電圧：3.3Vにおいて最大効率84%が得られている(17)。このような用途のための薄膜インダクタとして軟磁性材料に求められる特性は高インダクタンスと高抵抗とを併せ持つことである(17)。このような観点から本研究の軟磁性膜を見ると、熱処理無しの状態ではインダクタンスの大きさが充分ではない。しかし、RFAを施すことによって高抵抗を保持したままでインダクタンスを増大させることが出来る。本研究膜の電気抵抗の値がアモルファスCoNbZrの数倍の大きさであることから、熱処理された本研究膜はチョップパ形コンバータのための薄膜インダクタ用の軟磁性膜として高いポテンシャルを有する膜であると言える。

2) EMIノイズフィルタとしての応用：通信システムの高周波化、デジタル化の発展と共に問題になってきているのが電磁波障害(EMI)である。例えば、30MHz～1GHzで発生するノイズはデジタル装置のケーブルに重畳するコモンモードノイズ電流が主原因であり、広範囲でEMIを起こす可能性があることが指摘されている(18)。これらのコモンモードノイズを除去するために、現在、そのフィルターとしてケーブルを貫通するフェライトコアが用いられている。しかし、これには2つの改善すべき点がある。1つは大きさと重さである。現用のフェライトコアの大きさは直径が1～2 cmで、長さが数cm



であり、電子機器のマイクロ化や集積化が進んでいる中であって、その小型化、軽量化が望まれる。もう1つが周波数帯域である。フェライトの透磁率はSnoekの限界によって制限されており(19)、現実の問題として、500 MHz以上の周波数帯ではノイズフィルタとして適さなくなる。そのためにCoNbZr/SiO<sub>2</sub>多層膜を用いたより小型で、高い周波数にも対応できるノイズフィルタが開発されてきた(13)。この多層膜はイオンビームスパッタ法により作製しているのに対して、本研究膜はRFマグネトロンスパッタ法により作製された膜であるため、成膜スピードが著しく大きい。また、本研究膜は単層膜であってもCoNbZr/SiO<sub>2</sub>多層膜と同等の透磁率の周波数依存性を示し、同様のフィルタ特性が得られることが期待できる。本研究膜の大きな成膜スピードと単層で優れた高周波軟磁気特性を示す膜であるということは実用化の点で大きなメリットであると言える。



### 6-3節 小括

優れた透磁率の周波数依存性を示すグラニューラー構造を有するCo基軟磁性膜について膜の構造や組成と特性との関係について物理的考察を行うとともに実用材料としての評価を行った結果、以下のことがわかった。

#### 1) グラニューラー構造、電気抵抗および高周波軟磁気特性の考察

1-1) ME-O化合物の生成熱の大きさ：Co-ME-O膜において、ME-O化合物の生成熱が1000 kJ/mol以上の膜が軟磁性を示す。生成熱が小さい場合はME原子のみならず、Co粒子も一部が酸化されるため、膜の磁化が小さくなり、かつ強磁性粒子間の磁氣的交換相互作用が弱くなるために、 $H_c$ が大きくなるものと考えられる。

1-2) Co/Al/Oの組成比：Al濃度約15 at.%のときに、ナノグラニューラー構造が形成されるが、Al濃度が低いために、Co粒子同士はかなりの部分的で接合していることが推察される。その結果、強磁性粒子間の磁氣的交換相互作用はあまり弱くならず、高電気抵抗と軟磁性とが保持される。そしてAl濃度が高くなればなるほど、Al-Oからなる粒界のネットワーク構造が切れ目なく形成されるようになり、その結果、約20at.%ME以上の膜では電気抵抗値は $10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 以上になり、磁気特性は超常磁性体的な振る舞いをする。

1-3) 粒子の大きさと構造：膜の保磁力は従来の微結晶膜の粒子の大きさと保磁力との関係と同様に、粒子が小さくなるほど $D^6$ で小さくなる。ただし、グラニューラー構造膜ではその平均粒界の相厚が大きいため、磁氣的相互作用が弱くなり、膜の保磁力は従来の微結晶膜のそれと比較すると大きい。また、Co-Al-O系膜にNi族元素を添加すると軟磁性化が促進する原因は粒子の構造が面内の結晶磁気異方性の小さな(111)優先配向のfcc化するためと考えられる。

1-4) 透磁率の周波数依存性：本研究膜は良好な透磁率の周波数依存性を示し、L.L.式を用いた計算結果と一致し、一軸磁気異方性を有する磁氣的に均一な膜である。本研究膜の大きな特徴は大きな $H_k$ であり、それは磁場中成膜時に印加される誘導磁気異方性に起因している。Ni族元素を添加することにより、 $H_k$ が最高300 Oeまで大きくなるが、その原因は粒子の結晶構造がfcc相になるためと考えられるが、その物理的原因は分からない。



## 2) 高周波磁気デバイス材料としての評価

2-1) 目標値と実験結果との比較: Co-N基軟磁性膜は $\mu'$ は大きくなるが、性能指数は当初の目標値を下回る。一方、Co-O基軟磁性膜の性能指数はいずれも目標値に達している。熱処理を施すと広範囲で $H_k$ を制御することが出来るが、 $H_k < 30$  Oe の範囲では $\mu' = B_s/H_k$ の関係を満足しなくなり、得られる $\mu'$ は高々500である。

3-3) 応用の観点から見た本研究の位置づけ: 高電気抵抗率を有する本研究の軟磁性膜にRFAを施し、高インダクタンス化させると10 MHz以下で使用されるチョッパ形コンバータ用の薄膜インダクタの磁心材料として高いポテンシャルを有することがわかった。またCo-O基軟磁性膜は熱処理無しの状態でも、その透磁率の周波数依存性から30MHz~1GHzで発生するコモンモードノイズを除去するためのノイズフィルター用の磁心として有望であることを見いだした。



# 文献

- (1) G. Xiao and C.L. Chien: Appl. Phys. Lett., 51, 1280(1987)
- (2) A. S. Edelstein, B.N. Das, R.L. Holt, N. C. Koon, M. Rubinstein, S. A. Wolf, and K. E. Kihlstrom: J. Appl.Phys., 61, 3320 (1987)
- (3) B. Abeles, H. L. Pinch, and J.I. Gittleman: Phys. Review Lett., 28, 247 (1975)
- (4) 吉沢、山内：日本金属学会誌、53, 241 (1989)  
G. Herzer: IEEE Trans. Magn., 25, 3327 (1989)
- (5) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., 26, 1397 (1990)
- (6) F. Pfeiffer and C. Radeloff: J. Magn. Magn. Mat., 19, 190 (1980)
- (7) A. Hosono and Y. Shimada: J. Appl. Phys. 67, 6981 (1990)
- (8) 大沢、岩崎、明石：信学技法、MR93-18 (1993-09)
- (9) H. Fujimori, H. Morita, Y. Obi and S. Ohta: "Amorphous Magnetism II" 393 (eds. R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, 1977)
- (10) L. Neel: Comp. Rend. 237, 1613 (1953)  
S. Taniguchi: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A8, 173 (1956)
- (11) 神保、綱島、内山：日本応用磁気学会誌、14、289 (1993)  
細野、島田、沼沢、米田：東北大学科学計測研究所報告、第39巻第1号  
27(1990)
- (12) 谷川、平野、岩田、田中、広瀬、矢作：電気学会マグネテックス研究会資料  
MAG-95-128 (1995)
- (13) 石井、千田、武井、森：電気学会マグネテックス研究会資料、MAG-95-127  
(1995)
- (14) M. Mino, T. Yachi, A. Tago, Yanagisawa and K. Sakakibara: PESC'93 Record, 503  
(1993)
- (15) 高山、鈴木、丹羽：日本応用磁気学会誌、17、Supplement. S2, 227 (1993)
- (16) 山口、石原、荒井：日本応用磁気学会誌、17、507 (1993)
- (17) 三野、塚本、柳沢、田子、谷内：電気学会マグネテックス研究会資料  
MAG-95-127 (1995)
- (18) 徳田、他：NTT R and D, 40, 467 (1991)
- (19) J. L. Sneek: Physica 14, 207 (1948)



## 第7章 結論

電子デバイスの小型化、高周波化に対応した磁気デバイスの研究が盛んになってきている。そのための軟磁性材料には高周波帯域での透磁率の周波数特性が優れており、損失が小さいことが求められる。そのためには、大きな飽和磁化と電気抵抗と、そして適度に大きな異方性磁界を有する材料が必要となる。

そこで本研究では、グラニューラー構造膜の本来の大きな電気抵抗を活かしながら、かつCo基合金の持つ大きな誘導磁気異方性と小さな磁歪を活かしたグラニューラー構造を有する種々のCo合金薄膜を作製し、高周波軟磁性材料としての可能性を検討した。

本研究の結論を以下に述べる。

1) 組成の揺らぎのない均一なグラニューラー構造膜を得るための基本的な成膜方法として、合金ターゲットを酸素や窒素などによる反応性スパッタ法を採用した。組成的に均一な膜を得ることが出来たばかりでなく、Arに混入させるO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>ガスを制御するだけで膜中のガス元素濃度を精密に変化させることが出来た。

2) 高電気抵抗と軟磁性とを併せ持つ組成系の磁性膜を見いだすために、Co-ME-(O or N)膜(ME=Al, Si, Sn, Ge, Co)について検討した結果、N含有膜ではCo-Al-N系膜とCo-Si-N系膜とが、一方、O含有膜ではCo-Al-O系膜が高電気抵抗と軟磁性とを有することを見いだした。また膜のME-(N or O)化合物とCo-(N or O)化合物との生成熱の差が大きいほど軟磁性が得られやすい事がわかった。

3) 代表的な高電気抵抗と軟磁性とを併せ持つ膜であるCo-Al-(N or O)系膜について成膜条件、組成、特性そして構造を検討した結果、以下のことがわかった。Co-Al-O膜に比較して、Co-Al-N膜が広い成膜条件と組成範囲で軟磁性を示す。いずれの膜もAlの化合物、すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくはAlNの組成近傍で膜の電気抵抗率が大きくなり、軟磁性が発現する。軟磁性を示す膜はいずれも大きな異方性磁界、具体的にはCo-Al-O系膜では80 Oe前後を、Co-Al-N系膜では約30 Oeを示す。それらの膜はいずれも500MHzまで透磁率の優れた周波数依存性を示し、Landau-Lifshitzの運動方程式から求めた計算結果とも一致する。膜中のガス元素濃度の増加に伴い、膜は著しく微細化し、グラニューラー構造膜になる。軟磁性を示す膜の粒子径は50 Å以下であり、粒子同士はかなりの部分で接合している。

4) Co基軟磁性膜のさらなる磁気特性の向上を目的に添加元素と熱処理の効果を検討



した結果、以下に示すことを見いだした。軟磁性を示さないCo-Si-O膜でもPdやPtを添加すると軟磁性化し、100 Oe以上の大きなHkを示し、性能指数 $Q(500\text{MHz})=10$ が得られる。Co-Al-O膜にNi族元素を添加するとHkが大きくなり、Feの添加はBsを大きくし、軟磁性を改善する。膜の構造は300℃までの熱処理ではほとんど変化しない。回転磁界中熱処理(RFA)を施すと約150℃からHkが小さくなり、250℃ではほぼ0になる。一方、静磁界中処理(RFA)を施してもHkはほとんど変化しないが、 $\mu''$ が250℃付近で最小値を示す。また、RFAとUFAとを組み合わせることにより、広い範囲で $\mu$ -f特性を制御することが出来ることを見いだした。ポリマーの硬化温度である100~150℃の長時間のUFAを施しても膜の特性はほとんど変化しない。

6) グラニューラー構造を有するCo基軟磁性膜の構造、特性そして組成との関係について考察した結果、以下のことがわかった。ME-O化合物の生成熱が大きい膜では粒子と粒界との分離が明瞭になされているために、粒子間の磁氣的交換相互作用が大きいために膜は軟磁性を示す。粒子の大きさとHcとの関係は定性的には従来の微結晶膜のそれと同じ傾向を示す。ただし、本研究膜では粒界が厚いために磁氣的相互作用が弱くなり、全体的にHcは大きくなる。Ni族元素やFeを添加すると軟磁性が改善される原因は粒子の結晶構造が結晶磁気異方性の小さな(111)配向のfccになるためである。窒素含有膜と酸素含有膜との特性の差はそれぞれのME-OとME-Nとの生成熱の大きさの差とCo-OとCo-Nとの特性の差に起因していると考えられる。軟磁性Co-N基膜はいずれも当初の性能指数の目標値に達成出来なかったが、Co-O基膜ではほとんどの軟磁性膜が目標値に達した。

本研究膜の大きな特徴の1である大きなHkは磁場中成膜時に印加される誘導磁気異方性に起因していることは確かである。しかし、その誘導磁気異方性の起源については現段階ではわからない。

上記のようにグラニューラー構造膜は12 kG以上のBs、500  $\mu\Omega\text{cm}$ の $\rho$ 、そして70 Oe以上のHkを有するため、優れた高周波軟磁気特性を示し、 $Q(500\text{ MHz})>8$ を実現した。そのため、今後要求され、かつ開発されるようになる事が考えられるMHzからGHz帯域で動作するマイクロ磁気デバイス用の軟磁性材料としての応用が期待される。高周波帯域での $\mu''$ が小さすぎて装置のバックグラウンドと区別がよく出来なかったために、今回は正確に評価出来なかった300 OeのHkを有するPdやPtを添加したCo-Al-O膜は、さらなる高い、GHz帯域用の材料として適当と考えられる。



## 謝辞

本博士論文をまとめるにあたり、論文主査を東北大学 金属材料研究所 藤森啓安教授、論文副主査を東北大学 金属材料研究所 増本 健教授、並びに東北大学 科学計測研究所 島田 寛教授が担当され、各先生方から本論文についての懇切なご指導、ご助言ならびにご高配を頂戴いたしました。

論文主査である藤森啓安教授には筆者が電気磁気材料研究所に入所以来、磁性の研究の分野でいつも良い助言を頂いてまいりました。特に、ここ数年は、軟磁気特性や巨大磁気抵抗効果を主とする強磁性グラニューラー構造膜の磁性一般の研究において藤森啓安研究室の方々と親しく共同研究させていただき、大きな励みと喜びになっております。

論文副主査である増本 健教授は筆者が1973年に開始したアモルファス金属材料の軟磁気特性の研究以来の研究指導者であります。先生の研究方針や時期を得た励みは、これまでの筆者の研究生生活のなかでどれほど大きな助けになったか、測りしれません。その間、2つの研究機関への長期間の出向という大いなる飛躍する機会をも与えてくれました。本論文をまとめるように強く勧告されると同時に、論文の構築などの全般にわたって適切な助言と励みを頂きました。

論文副主査であるもう一人の島田 寛教授の独創的な研究、特に、磁歪や高周波軟磁気特性の評価装置そして材料の選択方針等についての真摯な研究姿勢は筆者の大きな模範でした。本論文を完成させるにあたって、先生には論文の各章にわたってその研究内容について適切な助言とご指導を頂きました。3先生にはここに謹んで感謝の意を表します。

本研究は筆者が最初に出向した科学技術庁の創造科学推進事業、増本特殊構造物質プロジェクトの基礎物性研究グループでの研究にその端を発する。従来、大きな保磁力と高抵抗を有することで知られていたグラニューラー構造膜を筆者と同じグループに属していた唐門秀明研究員（現：株式会社ソニー）が中心になって複合ターゲット法を用いたスパッタ法により、高電気抵抗で軟磁性のFe-BNヘテロ構造膜を作製したこと（1985年）が本研究のヒントと共に大きな動機となりました。

本格的にグラニューラー構造の高電気抵抗軟磁性膜をグラニューラーCo系合金で作製を試みたのは第二の出向先であったアモルファス電子デバイス研究所においてである。このテーマに関して最も興味を示し、かつ共鳴してくれたのが林出光生、古川伸治両研究員



であった。林出光生研究員とは初めの2年間でCoBN系の軟磁性多層膜を見いだすことが出来た。その後の約3年間は古川伸治研究員と共にCo系合金のみならず、Fe系合金膜にまで研究範囲を拡大することが出来ました。お二人の協力がなかったなら本研究は未だ日の目を見ない状態にあったと思われます。お二人の協力に心から感謝申し上げます。

その他、アモルファス電子デバイス研究所では、多くの人々の助けと協力とがありました。まず、第一に、材料研究部の各研究員の諸氏に心から感謝いたします。松本文夫部長を中心とした部の自由闊達な雰囲気の中で彼等と共に過ごすことが出来たことは、本研究を遂行する上で最も必要とするものでした。顧問の村上孝一教授（現：八戸工業大学 学長）から高周波磁気デバイスに関する指針と考え方について、三寺正雄主任研究員（現：財団法人 電気磁気材料研究所）を主とする性能評価グループの研究員の皆さんからは、高周波帯での軟磁気特性の評価方法について、白川 究主任研究員（現：財団法人 電気磁気材料研究所）を始めとするデバイス研究部の皆さんからは、マイクロ化した場合の影響やその評価方法について懇切丁寧な指導を頂戴いたしました。ここに改めてお礼申し上げます。

更に、本研究の各段階において、ご指導とご協力を頂きました、東北大学、金属材料研究所の皆さまに厚く御礼申し上げます。特に、藤森研究室の三谷誠司助手には基礎物性の分野で、また本論文をまとめる上で、多くのご指導をいただくとともに、現在でも共同研究をさせていただいております。組成分析では同研究所の山口（貞）研究室の永田晋二助手にRBS分析を行って頂きました。そして（株）YKKの仙台金属材料研究所の風間典明所長には高分解能電子顕微鏡による観察の面で協力いただきました。深く感謝いたします。

電気磁気材料研究所に戻ってからも本研究を継続することを許可してくれとともに励ましてくれました同研究所の増本 剛理事長に心から感謝いたします。

最後に、この博士論文をまとめるに当たり、心の支えと共に、いろいろな局面で協力してくれた家族一人一人に、特に妻の久美子にこの論文を捧げます。

平成8年1月



